



## MONTMORILONITAS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Aldavilma Cardoso Lima

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Rio de Janeiro  
Novembro de 2018

# MONTMORILONITAS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Aldavilma Cardoso Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Isolda Costa, D.Sc.

---

Prof. Eduardo Ariel Ponzio, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

---

Dra. Merlin Cristina Elaine Bandeira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

Lima, Aldavilma Cardoso

Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos./Aldavilma Cardoso Lima – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 126 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos  
Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 116-126.

1. Montmorilonitas. 2. Pigmentos anticorrosivos. 3. Revestimentos Inteligentes. 4. Ensaios Eletroquímicos. I. Margarit-Mattos, Isabel Cristina Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja outra alma humana.”*

*Carl Jung*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Inês e Florisval,  
ao meu irmão muito amado, Virgílio, e  
aos meus avós, in memoriam,  
Alda e Zito.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me protegido e amparado em todos os dias da minha vida, mesmo naqueles mais difíceis. Agradeço a Nossa Senhora, por sempre ter me acompanhado, juntamente ao seu filho.

Agradeço aos meus pais, Inês e Florisval, por serem a minha força e o meu suporte durante essa longa e árdua caminhada. Mesmo distantes, nunca deixaram de estar presentes um dia sequer nesses doze anos, sempre me apoiando e ensinando. Não poderia deixar de agradecer ao meu irmão, Virgílio, por me ensinar todos os dias a ser uma pessoa melhor, com seu coração enorme.

Agradeço a minha orientadora, Isabel Margarit, por todo apoio que me foi dado, indo muito além da parte profissional. A Isabel é uma das pessoas que mais admiro e respeito. Mãe da Sofia, uma menina linda, com quem aprendi muito mais sobre o que é a pureza do amor. Agradeço ao Oscar Mattos por todo carinho e auxílio na parte acadêmica.

Reconheço a importância de toda a equipe do LNDC na realização do presente trabalho. Agradecimento em especial à técnica Ediléia. Sem ela, essa tese teria sido muito mais difícil. Sempre esteve disposta a auxiliar todos os alunos, com carinho e paciência.

Agradeço a todos os amigos do LNDC, em especial ao Pedro Rupf, Mirian, Pamela, Griffo, e Victor. Não poderia deixar de agradecer ao Rodrigo Garcia, por tudo que sempre fez.

Agradeço a todos os amigos que sempre estiveram ao meu lado. Agradecimento especial à Juliane e à Maiara, que há mais de 20 anos estão ao meu lado sempre. Ao Mauro Wyzard, grande amigo de graduação, mestrado e doutorado. À Doralice, amiga de todas as horas, que me acompanhou nesses anos de pós quase que diariamente. Aos queridos Rui, Amanda, Jaqueline, Marco, Gabriela e ao Fabrício. À Amalin, que sempre me inspirou.

Agradeço aos membros da banca, por terem, gentilmente, aceitado o convite para a avaliação desse trabalho, e à CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## MONTMORILONITAS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Aldavilma Cardoso Lima

Novembro/2018

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O papel das montmorilonitas (MMTs) como pigmentos em revestimentos anticorrosivos é investigado nesta tese. Foram avaliados revestimentos epóxi novolac pigmentados com aproximadamente 60% p/p de óxido de ferro micáceo, e 1 ou 5% p/p de diferentes MMTs. A metodologia experimental envolveu titulações de filtrados e suspensões das argilas, testes gravimétricos, como absorção de água e permeabilidade ao vapor de água através do filme polimérico, testes de corrosão a longo prazo, observando a cinética de envelhecimento dos revestimentos com análises de impedância eletroquímica. A ênfase na literatura é que as MMTs melhoram as propriedades de barreira desses, no entanto, foram observadas inibição ativa da corrosão e controle de pH para filtrados e suspensões das argilas. Nos revestimentos, observou-se que as MMTs foram capazes de controlar a permeação do  $H^+$  corrosivo através do filme de tinta, dependendo da afinidade da argila pela água. Foi verificado que com 5% das MMTs, houve ação inibidora de corrosão sob a película de todos os revestimentos. Os tratamentos de organofilização podem ter efeitos colaterais, como a MMT organofilizada com sebo hidrogenado metil dihidroxietilamônio que melhorou as propriedades de barreira, mas prejudicou a aderência. O conjunto de resultados revelou que as MMTs não são pigmentos inertes. Em vez disso, elas podem atuar como pigmentos inteligentes, com propriedades complementares às de barreira, que são ativadas à medida que o revestimento é encharcado com o eletrólito.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## MONTMORILLONITES AS ANTICORROSIVE PIGMENTS

Aldavilma Cardoso Lima

November/2018

Advisor: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The role of montmorillonites (MMTs) as pigments in anticorrosive coatings is investigated in this work. Pigmented novolac epoxy coatings with approximately 60% wt. micaceous iron oxide, and 1 or 5% wt. of different MMTs were evaluated. The experimental methodology involved titrations of filtrates and suspensions of the clays, gravimetric tests, such as water absorption and water vapor permeability through the polymer film, long term corrosion tests, observing aging kinetics of coatings with electrochemical impedance analysis. The literature emphasizes that the MMTs improves barrier properties of them, however, active corrosion inhibition and pH control were observed for filtrates and suspensions of the clays. In the coatings, it was observed that the MMTs were able to control the permeation of the corrosive  $H^+$  through the paint film, depending on clay affinity by water. It was verified that with 5% of any MMT, there was undercoating corrosion inhibition. Organophilization treatments may have side effects, such as organophilized MMT with hydrogenated tallow methyl dihydroxyethylammonium, which improved barrier properties but impaired adherence. The results revealed that MMT are not inert pigments. Instead, they can act as intelligent pigments, with properties complementary to those of barrier, which are activated as the coating is dumped with the electrolyte.



# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Bentonitas .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Montmorilonita .....</b>	<b>6</b>
1.2.1 MMT Quimicamente Modificada .....	8
<b>1.3 Características de Nanocompósitos de MMT Empregados no Controle da Corrosão .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4 Desempenho Anticorrosivo dos Nanocompósitos de MMT .....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Nanocompósitos de Polímeros Condutores e MMT .....	25
<b>1.5 Efeito da Concentração e do Tratamento Superficial das MMTs nos Resultados dos Ensaio de Corrosão .....</b>	<b>32</b>
<b>1.6 Efeito da Introdução de Inibidores na MMT .....</b>	<b>35</b>
<b>1.7 MMTs e o controle de pH .....</b>	<b>43</b>
<b>1.8 Avaliação Crítica para o Procedimento Experimental Baseada no Estado da Arte da Aplicação da MMT em Revestimentos .....</b>	<b>47</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1 Argilas .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2 Caracterização das Argilas .....</b>	<b>50</b>
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR .....	50
2.2.2 Difração de Raio-X - DRX .....	50
2.2.3 Determinação do Teor de MMT em Bentonitas com TGA .....	50
2.2.4 Determinação da Área Superficial Empregando a Fisissorção de Nitrogênio - Método de BET .....	50
2.2.5 Distribuição de Tamanho de Partícula .....	51

2.2.6 Determinação do Teor de Absorção de Óleo .....	51
2.2.7 Inchamento de Foster .....	52
<b>2.3 Propriedades em Solução Aquosa .....</b>	<b>52</b>
2.3.1 Preparo de suspensões e filtrados .....	52
2.3.2 Tensão Superficial .....	53
2.3.3 Curvas de Polarização.....	53
2.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) nos Filtrados.....	53
2.3.5 Perda de Massa .....	54
2.3.6 Comportamento Ácido-Base.....	54
<b>2.4 Formulação dos Revestimentos .....</b>	<b>54</b>
<b>2.5 Preparação das Amostras Pintadas .....</b>	<b>56</b>
<b>2.6 Caracterização dos revestimentos .....</b>	<b>56</b>
2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho Associada a Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR .....	56
2.6.2 Difração de Raio-X - DRX .....	57
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	57
<b>2.7 Absorção de Água.....</b>	<b>57</b>
<b>2.8 Permeabilidade ao Vapor de Água .....</b>	<b>57</b>
<b>2.9 Medidas de Aderência .....</b>	<b>57</b>
<b>2.10 Ensaios de Corrosão .....</b>	<b>58</b>
<b>2.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) de Placas Revestidas ....</b>	<b>58</b>
<b>2.12 Permeabilidade dos Filmes Livres ao íon H<sup>+</sup> .....</b>	<b>59</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>3.1 Caracterização das argilas.....</b>	<b>61</b>
3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR.....	61
3.1.2 Difração de Raio-X - DRX .....	63

3.1.3 Fisissorção de Nitrogênio - Método de BET .....	67
3.1.4 Distribuição de Tamanho de Partícula .....	67
3.1.5 Determinação do Teor de Absorção de Óleo .....	69
3.1.6 Inchamento de Foster .....	69
<b>3.2 Perspectivas de Inibição Ativa da Corrosão: Ensaios Eletroquímicos com Extratos Aquosos e Suspensões das Argilas .....</b>	<b>72</b>
3.2.1 Tensão Superficial .....	73
3.2.2 Comportamento Ácido-Base .....	74
3.2.3 Curvas de Polarização .....	79
3.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) no Extrato Aquoso .....	81
3.2.5 Perda de Massa .....	85
<b>3.3 Caracterização dos revestimentos .....</b>	<b>87</b>
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Associada à Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR .....	88
3.3.2 Difração de Raio-X – DRX .....	89
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	90
<b>3.4 Propriedades de Barreira: Absorção de Água, Permeabilidade ao Vapor de Água e Impedância Eletroquímica das Placas Revestidas .....</b>	<b>91</b>
<b>3.5 Aderência .....</b>	<b>103</b>
<b>3.6 Desempenho Anticorrosivo .....</b>	<b>106</b>
3.6.1 Imersão e Névoa Salina .....	107
3.6.2 Delaminação Catódica .....	109
3.6.3 Permeabilidade dos Filmes Livres ao íon $H^+$ .....	111
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>114</b>
<b>PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTA TESE .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Comparação entre as estruturas das camadas 1:1 e 2:1 dos argilominerais (AZEVEDO, 2010).....	5
<b>Figura 2:</b> Estrutura da MMT (COELHO e SANTOS, 2007). ....	7
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática dos três casos típicos de compósitos “polímero-argila” (COELHO <i>et al.</i> , 2007). ....	10
<b>Figura 4:</b> Organofilização por troca de íons em argila (SILVA e FERREIRA, 2008). 11	
<b>Figura 5:</b> DRX de Cloisites 15A, 20A e 30B (CARASTAN, 2007).....	12
<b>Figura 6:</b> DRX das bentonitas sódicas (a) padrão e (b) mostrando os picos de difração do plano (001) da amostra padrão e da liofilizada (adaptada de MACHADO <i>et al.</i> , 2018). ....	14
<b>Figura 7:</b> Espectros de FTIR da (a) MMT, (b) ATMP e (c) MMT modificada com ATMP (HANG <i>et al.</i> , 2007).....	17
<b>Figura 8:</b> DRX da (a) argila, (b) argila modificada com ATMP e (c) argila modificada com ATMP no revestimento epóxi (HANG <i>et al.</i> , 2007).....	18
<b>Figura 9:</b> Espectros de absorção a partir do FTIR: (a) argila sódica (MMT-Na), compósitos de Ppy/MMT-Na 1-5% e Ppy puro. (b) argila modificada (MMT-M), compósitos de Ppy/MMT-M 1-5% e Ppy puro (CASTAGNO <i>et al.</i> , 2010).....	18
<b>Figura 10:</b> (a) DRX <sub>(001)</sub> das amostras de MMT-Na, MMT-BIA e MMT- Zn <sup>+2</sup> ; (b) DRX dos revestimentos epóxi sem e com 3% de partículas modificadas e sem modificação (GHAZI <i>et al.</i> , 2015).....	20
<b>Figura 11:</b> Valores de espaçamento- <i>d</i> calculados pela Lei de Bragg para partículas de argila antes e após a incorporação dentro do revestimento epóxi (GHAZI <i>et al.</i> , 2015). ....	21
<b>Figura 12:</b> Aparência das amostras com revestimentos enriquecidos com diferentes concentrações de MMT, depois de 504 horas de exposição em névoa salina; (a) 0% MMT, (b) 2% MMT, e (c) 4% MMT (PIAZZA <i>et al.</i> , 2012).....	23
<b>Figura 13:</b> Representação esquemática das partículas de MMT funcionalizadas com APTES e BDDE (SARI <i>et al.</i> , 2017).....	24

<b>Figura 14:</b> Aspecto visual de amostras revestidas com epóxi puro, epóxi com a MMT sem tratamento, e com tratamento, após 504 horas de exposição .....	25
<b>Figura 15:</b> Variação da resistência dos revestimentos E, EP, EM e EPM com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (HOSSEINI <i>et al.</i> , 2009). ....	27
<b>Figura 16:</b> Relação entre a condutividade elétrica e a concentração de argila no compósito (CASTAGNO <i>et al.</i> , 2010). ....	29
<b>Figura 17:</b> Diagrama de Nyquist para eletrodos revestidos (CASTAGNO <i>et al.</i> , 2010). ....	30
<b>Figura 18:</b> Superfície das amostras recobertas por (a) tinta epóxi pura, (b) com 1% p/p do compósito PANI/MMT, (c) com 2% p/p do compósito PANI/MMT e (d) com 3% p/p do compósito PANI/MMT, após 5500 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % p/p (ZHANG <i>et al.</i> , 2017). ....	31
<b>Figura 19:</b> Diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono com os revestimentos (a) E, (b) EM e (c) EMA, após 56 dias em solução 0,5M NaCl (HANG <i>et al.</i> , 2007). ....	37
<b>Figura 20:</b> $R_f$ em função do tempo de imersão em solução 0,5M NaCl, para o aço carbono revestido com (○) epóxi puro, (■) epóxi contendo 2% p/p e (●) epóxi contendo 2% de argila modificada com ATMP (HANG <i>et al.</i> , 2007). ....	38
<b>Figura 21:</b> Microscopia da (a) argila modificada pelo ATMP e (b) superfície do aço carbono, depois de duas horas de imersão em solução de argila modificada pelo ATMP (HANG <i>et al.</i> , 2007). ....	39
<b>Figura 22:</b> Micrografia do corte transversal revestimento epóxi/interface aço carbono (HANG <i>et al.</i> , 2007). ....	39
<b>Figura 23:</b> Espectro do EDS de (a) filme epóxi e (b) a interface revestimento epóxi/aço carbono (HANG <i>et al.</i> , 2007). ....	40
<b>Figura 24:</b> Diagramas de Nyquist para as amostras com revestimentos em branco, com Na-MMT, Zn-MMT, BIA-MMT e Zn-MMT + BIA-MMT imersas em 3,5% p/p NaCl por 25 dias (GHAZI <i>et al.</i> , 2015). ....	42
<b>Figura 25:</b> Variação do pH da suspensão da MMT, a 1,5% p/p, em diferentes pHs (FIL <i>et al.</i> , 2014). ....	44

<b>Figura 26:</b> Potencial zeta da MMT em função do pH (adaptada de FIL <i>et al.</i> 2014)....	45
<b>Figura 27:</b> Surgimento da heterogeneidade das partículas de MMTs dispersas em soluções aquosas: cargas negativas permanentes nas faces e reações protolíticas de superfície dos grupos OH das bordas (taxas dependentes do pH nas bordas) (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004). ....	46
<b>Figura 28:</b> Ponto de “rocambole” durante ensaio de absorção de óleo de linhaça pelas argilas. ....	51
<b>Figura 29:</b> Célula de impedância eletroquímica empregada na monitoração da cinética de envelhecimento dos revestimentos. ....	59
<b>Figura 30:</b> Célula utilizada para medidas de permeabilidade do íon $H^+$ através do filme livre do revestimento. ....	60
<b>Figura 31:</b> Espectroscopia de infravermelho das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN. ....	61
<b>Figura 32:</b> DRX das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN, e do óxido de ferro micáceo (Mio) empregado na formulação dos revestimentos. ....	64
<b>Figura 33:</b> Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectitas, onde T: camada tetraédrica de silício e O: camada octaédrica de alumínio (PEREIRA, 2008). ....	65
<b>Figura 34:</b> Distribuição de tamanho de partícula e diâmetro médio das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN, e do Mio. ....	68
<b>Figura 35:</b> Aspecto visual das provetas durante o Inchamento de Foster; (a) Inchamento em água com turbidez, (b) Inchamento em água sem turbidez, (c) Inchamento em água sem turbidez com separação de fases e (d) Inchamento em xileno. ....	70
<b>Figura 36:</b> Titulação com $HCl\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ de filtrados e suspensões de (a) BCaN, (b) MMT-Se e (c) MMT-S, com amostras em duplicata. ....	75
<b>Figura 37:</b> Molécula do metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio captando $H^+$ a partir de solução aquosa. $T \approx 65\%\ C_{18}$ , $30\%\ C_{16}$ e $5\%\ C_{14}$ . ....	77
<b>Figura 38:</b> Titulação com $NaOH\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ de suspensões de (a) BCaN e (b) MMT-S, com amostras em duplicata. ....	78

<b>Figura 39:</b> Curvas de polarização anódica e catódica para filtrados das argilas BS, MMT-S, MMT-Se e BCaN, a 10% p/p em solução NaCl 3,5% p/p e NaCl 3,5% p/p puro, em duplicata para cada polarização, no intervalo de -0,2 a 0,2 V.....	80
<b>Figura 40:</b> Diagramas de Nyquist do aço 1020 nos extratos aquosos das argilas e na solução de NaCl (adaptado de JOU, 2016).....	82
<b>Figura 41:</b> Diagramas de Bode do aço 1020 nos extratos aquosos das argilas e na solução de NaCl (adaptado de JOU, 2016).....	83
<b>Figura 42:</b> Impedâncias do aço nos extratos aquosos a 10% p/p da BCaN, MMT-S e em NaCl 3,5% p/p puro.....	84
<b>Figura 43:</b> Velocidade de corrosão do aço 1020 em extratos aquosos de MMTs, obtidos com 1%, 5% e 10% p/p de cada argila, em solução 3,5% p/p de NaCl após 7 dias de ensaio.....	85
<b>Figura 44:</b> DRX da superfície do aço 1020 após 7 dias de imersão em extrato aquoso de cada argila em NaCl 3,5% p/p e NaCl 3,5% p/p puro (adaptado de JOU, 2016).....	87
<b>Figura 45:</b> Espectroscopia de infravermelho dos filmes Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 .....	88
<b>Figura 46:</b> DRX dos filmes dos filmes Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5.....	89
<b>Figura 47:</b> Micrografias obtidas com MEV das seções transversais dos revestimentos Mio, S5, Se5 e Ca5.....	90
<b>Figura 48:</b> Absorção de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.....	92
<b>Figura 49:</b> Permeabilidade ao vapor de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.....	94
<b>Figura 50:</b> (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 5% das diferentes MMTs em comparação ao Mio, aplicados sobre a placa de aço.....	97
<b>Figura 51:</b> (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 1% das diferentes MMTs em comparação ao Mio, aplicados sobre a placa de aço.....	98

<b>Figura 52:</b> Diagramas de Nyquist para os revestimentos (a) Mio, (b) S5, (c) Se5 e (d) Ca5 aplicados sobre a placa de aço. ....	100
<b>Figura 53:</b> Diagramas de Bode para os revestimentos (a) Mio, (b) S5, (c) Se5 e (d) Ca5 aplicados sobre a placa de aço. ....	101
<b>Figura 54:</b> Medidas de aderência inicial dos revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 em aço carbono. ....	103
<b>Figura 55:</b> Medidas de aderência para os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 (POTS) e diagramas de pizza com a porcentagem do tipo de falha (a) após um ano de imersão em NaCl 3,5% p/p e (b) após 5000 horas de névoa salina, de acordo com a ASTM B117. ....	106
<b>Figura 56:</b> Representação da oxidação sob os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, após 5000 horas de névoa salina, de acordo com ASTM B117. ....	108
<b>Figura 57:</b> Diâmetro equivalente da delaminação nas amostras revestidas com Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, após um ano de ensaio de delaminação catódica de acordo com norma ASTM G8. ....	110
<b>Figura 58:</b> Cinética de permeação do $H^+$ em filmes de pintura dos revestimentos Mio, S5 e Se5. Amostras em duplicata. ....	111



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Capacidade de troca catiônica (GUIMARÃES, 2007). .....	8
<b>Tabela 2:</b> Propriedades das argilas comerciais utilizadas (adaptada de CARASTAN, 2007). .....	12
<b>Tabela 3:</b> Ângulos de difração, distância $d$ dos planos 100 das argilas organofílicas e da argila sódica (CARASTAN, 2007). .....	13
<b>Tabela 4:</b> Tratamentos químicos e principais aplicações da MMT modificada. ....	15
<b>Tabela 5:</b> Bandas características obtidas por FTIR para o ácido ATMP, para a argila e para a argila modificada (ATMP-argila) (HANG <i>et al.</i> , 2007). .....	17
<b>Tabela 6:</b> A influência de diferentes concentrações de MMT nos espaços interlamelares no nanocompósito (MALIN <i>et al.</i> , 2013). .....	19
<b>Tabela 7:</b> Trabalhos envolvendo MMTs em diferentes concentrações. ....	32
<b>Tabela 8:</b> Trabalhos envolvendo MMTs com diferentes tratamentos. ....	34
<b>Tabela 9:</b> Publicações internacionais com MMT e argila em revestimentos e compósitos nos últimos 23 anos. ....	48
<b>Tabela 10:</b> Informações sobre as argilas. ....	49
<b>Tabela 11:</b> Composição dos revestimentos (% p/p) com as respectivas relações PVC/CPVC. ....	55
<b>Tabela 12:</b> Medidas das espessuras secas das amostras revestidas empregadas nos ensaios de delaminação catódica, imersão e névoa salina. ....	58
<b>Tabela 13:</b> Bandas características dos espectros de FTIR obtidos para as argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN. ....	62
<b>Tabela 14:</b> Distância basal (em Å) das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN. ....	64
<b>Tabela 15:</b> teor de MMT das argilas bentonitas BS e BCaN (% da composição). ....	66
<b>Tabela 16:</b> Áreas superficiais obtidas pelo método BET para as argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN. ....	67

<b>Tabela 17:</b> Índice de absorção do óleo de linhaça para MMT-S, MMT-Se, BCaN e Mio. .....	69
<b>Tabela 18:</b> Inchamento de Foster ( $\text{mL.g}^{-1}$ ) das argilas em água e xileno. ....	70
<b>Tabela 19:</b> pH dos filtrados preparados com 1, 5 e 10% p/p em solução NaCl 3,5% p/p, e do NaCl 3,5% p/p puro. ....	72
<b>Tabela 20:</b> Tensões superficiais dos filtrados obtidos com 10% p/p das MMTs em água destilada ( $\text{din.cm}^{-1}$ ), a 21 °C. ....	73
<b>Tabela 21:</b> Finura de moagem dos revestimentos Mio, S5, Se5 e Ca5. ....	95
<b>Tabela 22:</b> Empolamento, avanço da corrosão em torno do risco e corrosão sob o revestimento, após 5000 horas de névoa salina de acordo com a norma ISO 4628 - 2, 3 e 8. ....	107
<b>Tabela 23:</b> Grau de empolamento das amostras revestidas com Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, segundo norma ISO 4628-2, após um ano de ensaio de delaminação catódica com base na norma ASTM G 8. ....	109

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a utilização de materiais metálicos em larga escala podem ser empregados como parâmetros para mensurar o avanço tecnológico de uma sociedade. Os metais estão sujeitos à ação do meio ambiente, ao qual ficam expostos e tendem a sofrer mais com a corrosão do que outros elementos (OLIVEIRA, 2018).

A corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio, acarretando em diversos problemas que afetam os mais variados setores econômicos. Sendo assim, controlar o processo corrosivo é de grande interesse. O uso de revestimentos é o método mais comumente empregado para a realização desse controle. Eles atuam criando uma barreira entre o substrato e o meio, buscando eliminar ou minimizar as reações que ocorram, principalmente, com o substrato metálico.

Pesquisas recentes têm buscado inovações nessa área, como o desenvolvimento de revestimentos que apresentem propriedades de proteção complementares às propriedades de barreira. Nesta tese, o foco é em revestimentos poliméricos formulados com argilas, que apresentam o argilomineral montmorilonita (MMT) em sua composição.

Em 2016 e 2017, o Brasil figurou no cenário mundial como o oitavo maior produtor de bentonitas (MCS, 2018). Comercialmente, é muito comum o uso do termo bentonita para designar o mineral constituído principalmente pela MMT. As bentonitas são rochas constituídas basicamente por argilominerais do grupo das esmectitas. Estas são uma família de argilominerais com propriedades semelhantes: em contato com a água podem expandir várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos. A MMT é um argilomineral esmectítico, composto por estruturas cristalinas em lamelas (filossilicatos), com lâminas contínuas de tetraedros de silicatos, ordenados de forma hexagonal, condensados com lâminas octaédricas de hidróxidos de alumínio, e podem apresentar íons alcalinos ou alcalino-terrosos ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{++}$ ) como constituintes (BRINDLEY e BROWN, 1980; BERTUOLI, 2014; CUTRIM *et al.*, 2015).

Na tese de doutorado de ARAÚJO (2003), os resultados de ensaios de corrosão com extrato aquoso do mineral agalmatolito, oriundo de uma rocha metamórfica, sugeriram que esse possuía alguma atividade anticorrosiva. O agalmatolito é um silicato de alumínio hidratado de característica lamelar, e as MMTs são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio (substituição isomórfica). Com base na semelhança estrutural e após uma

extensa revisão na literatura, levantou-se a hipótese-objetivo desta tese: avaliar as possíveis propriedades anticorrosivas de MMTs como pigmento.

O interesse na adição de MMT em revestimentos tem origem nas propriedades obtidas graças à morfologia dessa argila, organizada em lamelas. Existem muitos relatos que com pequenas quantidades de MMT adicionadas (1 a 5% p/p) a revestimentos, podem ser obtidas significativas mudanças nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, aderência, hidrofobicidade e propriedade de barreira (HANG *et al.*, 2007; BAGHERZADEH e MOUSAVINEJAD, 2012; PIAZZA *et al.*, 2012; HUTTUNEN-SAARIVIRTA *et al.*, 2013; NAVARCHIAN *et al.*, 2014; HOJIYEV *et al.*, 2017;).

Na realidade, além desses aspectos já relatados, observa-se que a estrutura complexa das MMTs tem potencial para outros tipos de atuação muito interessantes do ponto de vista da proteção anticorrosiva. Um deles está ligado ao fato de suas lamelas possuírem carga negativa, que é estabilizada por íons interlamelares positivos, principalmente íons de sódio e/ou cálcio. Sempre que o  $\text{Na}^+$  predomina, a argila é chamada de hidrofílica - é capaz de absorver água e inchar. Por outro lado, se o íon  $\text{Ca}^{+2}$  predomina, a argila é chamada de hidrofóbica - não absorve água e não incha (FOSTER, 1953; BRINDLEY e BROWN, 1980). Na literatura, não está evidente como a afinidade pela água atua/altera as propriedades de barreira dos revestimentos pigmentados com MMTs.

Além disso, existem outros aspectos que merecem destaque em relação a sua estrutura. As MMTs possuem grupos reativos de silício e alumínio ligados a hidroxilas nas bordas de suas lamelas, que podem atuar em reações da corrosão (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004). Outro aspecto é a possibilidade de trocar os cátions interlamelares com o meio. Essa propriedade permitiu o uso de MMTs como armazenadores de inibidores positivamente carregados (MONTEMOR, 2014; GHAZI *et al.*, 2015). Esse fato estimula que se considere também a possibilidade das MMTs aprisionarem íons  $\text{H}^+$  corrosivos por meio da troca catiônica, podendo trazer vantagens para revestimentos que recobrem estruturas expostas em meio ácido.

***A inibição de corrosão ativa pela MMT nunca foi considerada na interpretação de desempenho de revestimentos pigmentados com esse argilomineral***, embora já existam casos que não puderam ser interpretados apenas em função do aumento da propriedade de barreira dos mesmos (FEDEL *et al.*, 2014). Nos casos de MMTs que

armazenam compostos quimicamente modificados, a ação inibidora **nunca** é atribuída à argila (HANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2017; SARI *et al.*, 2017).

*Portanto, o objetivo desse trabalho é caracterizar o comportamento de diferentes argilas montmoriloníticas em meio de cloreto, observando sua atuação nas propriedades de barreira dos revestimentos, simulando situações de extremo comprometimento dessas propriedades, quando o revestimento já estiver encharcado pelo meio, e discutir possíveis mecanismos envolvidos no desempenho de MMTs como pigmentos em tintas anticorrosivas.*

Os principais problemas discutidos são a importância da afinidade pela água das MMTs nas propriedades de barreira dos revestimentos, o comportamento ácido-base, os efeitos colaterais dos tratamentos químicos de organofilização e a inibição ativa da corrosão. Os testes realizados com revestimentos especialmente formulados para esse trabalho revelam a importância de alguns aspectos abordados e advertem sobre a importância de investigar condições em que a adição de MMTs a revestimentos pode resultar em benefícios reais.

No Capítulo 1 desta tese são apresentados os fundamentos teóricos e conceituais referentes à MMT, suas modificações químicas, caracterizações das argilas e revestimentos. É discutida a atuação desses avaliando teores e tipos de argilas, abordando as principais técnicas eletroquímicas empregadas nos ensaios e seus resultados.

No Capítulo 2 estão apresentados todos os materiais empregados nesta tese e os procedimentos experimentais.

No capítulo 3 estão os resultados e as discussões. Inicialmente são apresentadas e discutidas a caracterização das argilas. O trabalho para avaliação das propriedades inibidoras das MMTs foi realizado em duas etapas: primeiramente com extratos aquosos das argilas, e em uma segunda etapa já com as mesmas adicionadas aos revestimentos.

No capítulo 4 estão as conclusões, sugestões para estudos futuros que envolvam a temática abordada e os trabalhos publicados decorrentes desta tese.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo são abordados os fundamentos conceituais referentes à bentonita, à MMT e aos revestimentos pigmentados com tais argilas, salientando como essas podem ser empregadas na prevenção da corrosão. São realizadas abordagens críticas da literatura a respeito do desempenho dos revestimentos e às principais técnicas eletroquímicas empregadas nos ensaios e suas interpretações.

## 1.1 Bentonita

São denominadas argilas as rochas encontradas na natureza, constituídas predominantemente de argilominerais, podendo conter também minerais não argilosos, substâncias orgânicas e sais solúveis. A bentonita é uma rocha argilosa, descoberta em 1898, no Fort Benton, em Wyoming (EUA), formada por partículas cristalinas menores que 2  $\mu\text{m}$ . A origem das rochas bentoníticas é devido à alteração química de material vítreo, de origem ígnea, em ambientes alcalinos com pouca circulação de água (BRINDLEY e BROWN, 1980; SOUZA SANTOS, 1992; LUZ e OLIVEIRA, 2005; SILVA e FERREIRA, 2008, CUTRIM *et al.*, 2015).

É muito comum o uso do termo bentonita para designar o mineral constituído principalmente pela MMT ou por materiais com alto teor de esmectitas. As esmectitas formam um dos oito grupos dos argilominerais existentes, cada um reunindo argilominerais com propriedades estruturais similares. Dentre esses grupos estão a caulinita, serpentina, **esmectita**, vermiculita, mica, talco-pirofilita, clorita e paligorsquita sepiolita. As espécies do grupo da caulinita e da esmectita são as mais abundantes (GUIMARÃES, 2007).

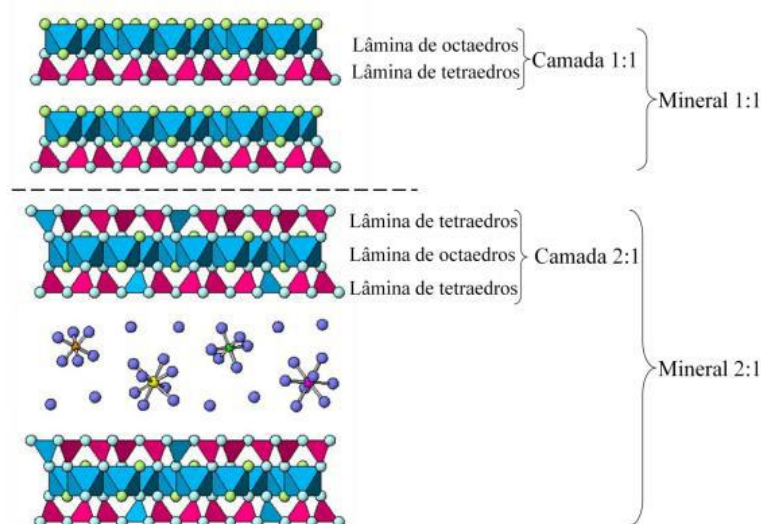
As esmectitas compreendem os minerais argilosos: MMT, nontronita, beidelita, saponita, hectorita e sauconita, sendo a MMT o mineral mais popular desse grupo. Os argilominerais desse grupo possuem empacotamento do tipo 2:1. Essa classificação acontece de acordo com a maneira como as lâminas tetraédricas e octaédricas se arranjam, ou seja, com empacotamentos do tipo 1:1 e 2:1 (BRINDLEY e BROWN, 1980; CUTRIM *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2018).

Os tetraedros de silício e os octaedros de alumínio são as unidades básicas de formação dos silicatos de alumínio. Estas unidades se polimerizam, formando lâminas. Os chamados minerais 1:1 são formados pelo empilhamento de uma lâmina de tetraedros de Si (ou seja,  $\text{SiO}_2$ ) e uma lâmina de octaedros de Al (ou seja,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), uma no topo da

outra (unidade 1:1), ou seja, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as lâminas. A ligação entre essas duas lâminas é uma ligação iônica entre o oxigênio apical da lâmina dos tetraedros de Si e a hidroxila da lâmina octaédrica. Existe uma forte ligação entre as unidades 1:1 (ligações O-OH, ou ligações de hidrogênio), o que confere a este tipo de mineral uma característica de não expansibilidade e também da inexistência de troca de materiais entre as unidades 1:1 (BRINDLEY e BROWN, 1980; SILVA e FERREIRA, 2008; AZEVEDO, 2010).

A outra família é chamada 2:1 porque os minerais são formados pelo empilhamento de duas lâminas tetraédricas de  $\text{SiO}_2$ , fazendo um sanduíche com a lâmina octaédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (“sanduíche” = unidade 2:1), unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as lâminas. Entre as unidades estruturais 2:1 não há a presença das ligações de hidrogênio, por apresentarem planos de oxigênios entre uma unidade estrutural e outra, existindo apenas forças de Van der Waals. Isso confere a característica de expansibilidade aos argilominerais que apresentam empacotamento do tipo 2:1, ou seja, a distância entre cada unidade “sanduíche” (unidade 2:1) não é fixa por serem argilominerais expansíveis (BRINDLEY e BROWN, 1980; SOUZA SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008; AZEVEDO, 2010; CUTRIM *et al.*, 2015).

A representação das diferenças esquemáticas entre as estruturas das camadas 1:1 e 2:1 estão apresentadas na Figura 1.



**Figura 1:** Comparação entre as estrutura das camadas 1:1 e 2:1 dos argilominerais (AZEVEDO, 2010).

Como já mencionado, as esmectitas possuem empacotamento do tipo 2:1, podendo as bentonitas ser classificadas como cálcicas, sódicas ou mistas, a depender dos íons presentes no espaço interlamelar dos argilominerais das mesmas. Aquelas bentonitas que contêm sódio como cátion predominante na estrutura dos seus argilominerais incham em presença de água, diferentemente das cálcicas (que incham bem menos), e podem ter seu volume aumentado de até vinte vezes em relação ao volume da argila seca. Como o íon  $\text{Na}^{+1}$  possui maior densidade de carga que o  $\text{Ca}^{+2}$ , há a penetração de uma maior quantidade de água no espaço interlamelar das estruturas das bentonitas sódicas (FOSTER, 1953; GUIMARÃES, 2007; CUTRIM *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2018). *Essas características de reter água e inchar podem ser interessantes para proteção anticorrosiva. No entanto, precisam ser avaliadas em ensaios de desempenho dos revestimentos.*

As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas; praticamente não possuindo reservas das sódicas. Para serem utilizadas industrialmente, as bentonitas cálcicas precisam passar por processo de beneficiamento (ativação), usando carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas (LUZ e OLIVEIRA, 2005; CUTRIM *et al.*, 2015).

As reservas paraibanas da argila bentonita representam 46% do total, as paulistas 25% e as paranaenses, 22%. As principais jazidas em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, estado da Paraíba. Mas existem outros depósitos no município de Vitória da Conquista, estado da Bahia, que responde por 8% das reservas nacionais (MME, 2016).

Os principais usos dessa argila atualmente são: como agente tixotrópico de fluido de perfuração de poços de petróleo e água; na pelotização de minérios de ferro; como aglomerantes de areias de moldagem usadas para fundição; no descoramento de óleos vegetais, minerais e animais; impermeabilização de bacias, entre outras (LUZ e OLIVEIRA, 2005; GUIMARÃES, 2007; CUTRIM *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2018).

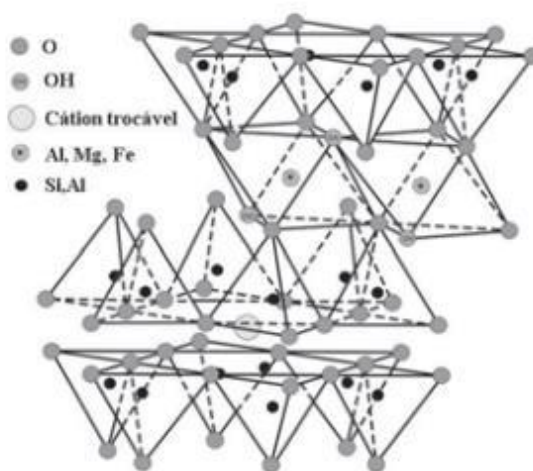
## **1.2 Montmorilonita**

A MMT é um mineral secundário (argilomineral) e seu nome foi dado à argila identificada por Knight, em 1896, em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou, na França. Os minerais secundários são formados pela desintegração e alteração dos



minerais primários ao sofrerem intemperismo físico e químico, e são os principais formadores da fração fina dos solos (tamanho de partícula  $\phi < 2\mu\text{m}$ ). O total de componentes que não são argilominerais nas argilas é de, no mínimo, 10% em massa (CALLISTER, 2012; PAIVA *et al.*, 2008).

As MMTs são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio (substituição isomórfica), e podem apresentar íons alcalinos ou alcalino-terrosos como constituintes denominados cátions trocáveis. Estes cátions aderem à estrutura da argila para compensar a carga negativa que a mesma apresenta após a substituição isomórfica do  $\text{Al}^{+3}$  por um metal de valência menor. A maior parte dos cátions trocáveis se encontra no espaço interlamelar das mesmas e a outra parte nas superfícies laterais da argila. Sua fórmula química geral é  $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , onde M indica os íons monovalentes trocáveis e “x” o grau de substituição isomórfica, que varia entre 0,5 e 1,3 (BRINDLEY E BROWN, 1980; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; AZEVEDO, 2014; ANDERSON *et al.*, 2010; BERTUOLI, 2014). Um esquema da estrutura da MMT é apresentado na Figura 2.



**Figura 2:** Estrutura da MMT (COELHO e SANTOS, 2007).

A MMT é um argilomineral do tipo 2:1 e é conhecida por sua elevada capacidade de troca catiônica (CTC). Os principais argilominerais 2:1 apresentam cargas elétricas de superfície que são originárias, principalmente, de substituições isomórficas nas folhas (ou lâminas) tetraédricas e/ou octaédricas, que normalmente ocorrem durante a formação geológica das argilas. Nas esmectitas, as substituições isomórficas mais comuns são a substituição do alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ), que constitui os octaedros, por elementos como magnésio

(Mg<sup>+2</sup>) ou ferro (Fe<sup>+2</sup>), e a substituição do silício (Si<sup>+4</sup>), que constitui os tetraedros, por alumínio (Al<sup>+3</sup>) (ANDERSON *et al.*, 2010; BERTUOLI, 2014).

Essas substituições geram como consequência um excesso de carga negativa na estrutura, que pode então atrair cátions do meio com a função de compensar as cargas negativas resultantes da substituição isomórfica. Cátions trocáveis como sódio (Na<sup>+1</sup>) e cálcio (Ca<sup>+2</sup>), por exemplo, se fixam eletrostaticamente na estrutura da argila, e podem ser facilmente substituídos por outros cátions disponíveis em solução. Esse fenômeno de adsorção resulta na propriedade de capacidade de troca de cátions (CTC), facilitado pela elevada área superficial desses argilominerais. Ou seja, a quantidade de cátions que a argila pode absorver ou trocar é denominada CTC e é expressa em miliequivalentes por 100g (meq·100g<sup>-1</sup>) de argila seca. No Sistema Internacional de Unidades (SI) a unidade de centimol de carga é dada por 'cmolc', e unidade de CTC é cmolc·kg<sup>-1</sup>, que é numericamente equivalente a meq·100g<sup>-1</sup> (SOUZA SANTOS, 1992; GUIMARÃES, 2007; ANDERSON *et al.*, 2010; BERTUOLI, 2014).

A MMT apresenta CTC entre 80 e 150 meq·100 g<sup>-1</sup>, conforme apresentado na Tabela 1, que exibe os valores de CTC de alguns argilominerais. (SOUZA SANTOS, 1992; ANDERSON *et al.*, 2010).

**Tabela 1:** Capacidade de troca catiônica (GUIMARÃES, 2007).

Mineral	CTC (meq/100g da argila)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>Caulinita</b>	3 – 15	15 – 50
<b>Haloisita 4 H<sub>2</sub>O</b>	10 – 40	60
<b>Ilita</b>	10 – 40	50 – 100
<b>Montmorilonita</b>	80 – 150	75 – 150
<b>Vermiculita</b>	100 – 150	100 – 150

### 1.2.1 MMT Quimicamente Modificada

A MMT apresenta atualmente uso crescente em inúmeras aplicações devido às suas propriedades de inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais. Suas propriedades podem ainda ser melhoradas após processos de modificação química (BERTUOLI, 2014; CUTRIM *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2018).

Para aplicações em adsorção, elementos filtrantes ou em descolorimento de óleos e catalisadores, por exemplo, pode ser interessante modificação por pilarização. Esse processo consiste na troca dos cátions presentes nos espaços interlamelares (Na<sup>+1</sup> e Ca<sup>+2</sup>)

por pilares óxidos que se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente, funcionando como sustentadores da estrutura lamelar quando essa é submetida a altas temperaturas, além de aumentar a área específica e o seu volume de poros (MELLO *et al.*, 2011; CUTRIM *et al.*, 2015).

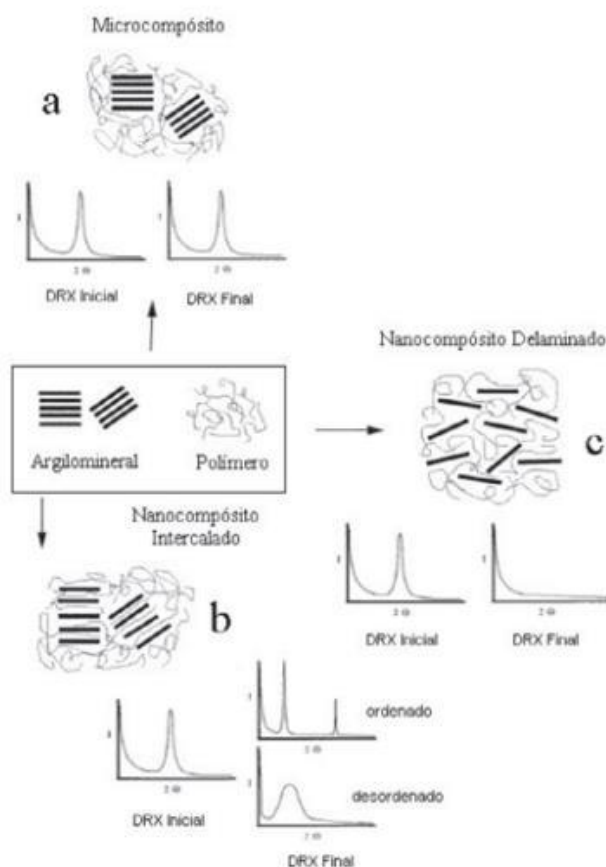
Outro tipo de modificação ocorre quando o objetivo é a obtenção de MMTs organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos (*nanoclays*). A MMT sódica possui significativa hidrofiliabilidade, mas para haver boa dispersão em matrizes poliméricas, é necessário que ela seja organofílica (SILVA e FERREIRA, 2008; MELLO *et al.*, 2011; CUTRIM *et al.*, 2015).

A MMT organofílica teve seu primeiro uso industrial na década de 20 do século passado, na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70°C. Posteriormente, foram usadas em lugar da bentonita sódica em fluidos tixotrópicos não aquosos para perfuração de poços de petróleo *offshore*, e em formações geológicas salinas. Atualmente, além destas aplicações, as MMTs organofílicas são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas. A MMT organofílica também exibe alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas (MELLO *et al.*, 2011; CUTRIM *et al.*, 2015).

Características da MMT que a tornam muito adequadas ao seu uso como carga em nanocompósitos são alta resistência a solventes e boa resistência térmica, necessárias aos processos de polimerização e extrusão, elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro), o que proporciona maior área de contato/interação entre o polímero e a MMT e, conseqüentemente, melhor transferência de carregamento mecânico da matriz polimérica para a argila à medida que o compósito vai sofrendo algum tipo de tensão (resultando em melhora na resistência mecânica), com muito menos quantidade, comumente em torno de 5% p/p, se comparadas aos compósitos tradicionais de matriz polimérica (SILVA e FERREIRA, 2008; MELLO *et al.*, 2011). ***Essas são propriedades muito interessantes da MMT que sugerem bom desempenho em condições operacionais que envolvam ciclos térmicos ou bóricos.***

O tratamento organofílico consiste na utilização de compostos em cadeia de forma que uma extremidade da cadeia tenha afinidade com a superfície do argilomineral e a outra extremidade seja compatível, ou tenha afinidade com o meio polimérico, maximizando as interações polímero-argila. As conseqüências desse tratamento na

estrutura da MMT pode ser esfoliação total ou parcial, conforme visualizado na Figura 3 (SILVA e FERREIRA, 2008; CUTRIM *et al.*, 2015).



**Figura 3:** Representação esquemática dos três casos típicos de compósitos “polímero-argila” (COELHO *et al.*, 2007).

Na Figura 3, verifica-se através da difração de raios X (DRX), que conforme as camadas 2:1 vão sendo delaminadas, os picos vão diminuindo e se tornando mais largos, ou seja, a cristalinidade do compósito diminui (BRINDLEY e BROWN, 1980; COELHO *et al.*, 2007; SILVA e FERREIRA, 2008).

A organofilização da MMT também pode ser realizada por troca de íons, na qual cátions de sódio trocáveis (é o mais facilmente trocável por ser monovalente) presentes entre as unidades estruturais 2:1 são substituídos por cátions de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos, mais comumente usados), ou mesmo outros tipos de sais e compostos orgânicos, em solução aquosa, como esquematizada na Figura 4. A quantidade de intercalante ligado às lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da mesma. Frequentemente, a delaminação das partículas dos argilominerais

só é obtida após forte agitação da solução (SOUZA SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008; CUTRIM *et al.*, 2015).



**Figura 4:** Organofilização por troca de íons em argila (SILVA e FERREIRA, 2008).

O uso de outros compostos orgânicos para tornar a MMT organofílica tem sido investigado. Porém, estes compostos não têm resultado no mesmo grau de modificação atingido com os sais quaternários de amônio (SILVA e FERREIRA, 2008).

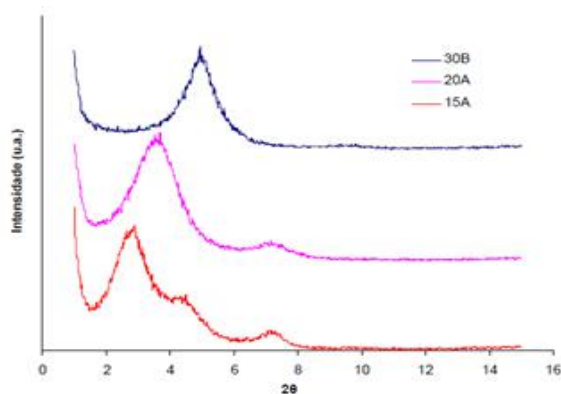
*Nesse contexto, existe um potencial a ser explorado na modificação de argilas com diferentes tipos de compostos, o que justifica a compra de MMTs com diferentes tratamentos superficiais para essa tese.* A influência da modificação das argilas será abordada mais detalhadamente neste trabalho, enfocando a aplicação em tintas anticorrosivas.

CARASTAN (2007) preparou nanocompósitos (*nanoclays*) de polímeros estirênicos com diferentes MMTs organofílicas comerciais. As características dessas argilas comerciais estão apresentadas na Tabela 2 adaptada.

**Tabela 2:** Propriedades das argilas comerciais utilizadas (adaptada de CARASTAN, 2007).

Nome Comercial	Cátion Surfactante	Estrutura do cátion	Conc. do surfactante (meq.100g <sup>-1</sup> de argila)
<b>Cloisite 15A</b>			125
<b>Cloisite 20A</b>	di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{HT} \quad \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18}\text{H}_{37} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16}\text{H}_{33} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \right.$	95
<b>Cloisite 30B</b>	(alquil de sebo) dihidroxietil metil amônio	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \quad \text{T} \\   \\ (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14} \end{array} \right.$	90

Em seu estudo, foram realizadas análises de DRX das três argilas organofílicas. O argilomineral presente nas três argilas é o mesmo (MMT). A diferença entre elas é o tipo e a concentração de sal quaternário de amônio. Conforme mostra a Tabela 2, as argilas 15A e 20A contêm o mesmo surfactante, porém em diferentes concentrações. A capacidade de troca catiônica da argila original é de 92,6 meq.100g<sup>-1</sup> de argila, dessa forma, a concentração de surfactante na argila 15A está em excesso. Os cátions utilizados nessas argilas não são considerados funcionais, de modo que Cloisite 15A e 20A pertencem ao grupo das argilas não reativas. O cátion da argila 30B contém dois grupos hidroxilas, que podem ser reativos ou formar ligações de hidrogênio com alguns polímeros, além de apresentar insaturações na cauda de hidrocarboneto. A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X dessas argilas até o ângulo de 15°. Os picos maiores correspondem aos planos (100) de cada argila.



**Figura 5:** DRX de Cloisites 15A, 20A e 30B (CARASTAN, 2007).

A Tabela 3 mostra os ângulos e distâncias interplanares correspondentes aos picos de difração, calculados pela Lei de Bragg, apresentada na Equação 1, e também apresenta o valor da distância basal ( $d$ ) da argila sódica original para comparação:

$$2. d. \sin \theta = n. \lambda \quad (\text{Equação 1}).$$

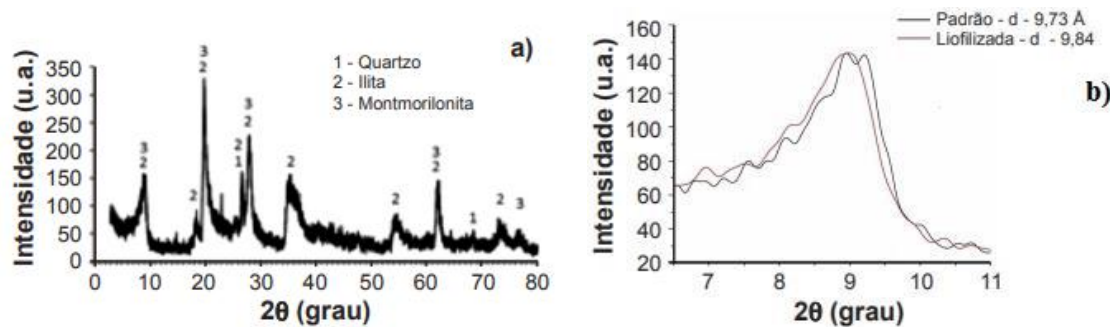
Na Equação 1,  $n$  é um número inteiro;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;  $d$  é a distância entre os planos atômicos;  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

**Tabela 3:** Ângulos de difração, distância  $d$  dos planos 100 das argilas organofílicas e da argila sódica (CARASTAN, 2007).

Argila	$2\theta$ (°)	$d$ (nm)
Cloisite Na <sup>+</sup>	-	1,17*
Cloisite 15A	2,86	3,09
Cloisite 20A	3,70	2,39
Cloisite 30B	4,96	1,78

Esses resultados mostram que as argilas organofílicas apresentam distâncias interplanares maiores do que a argila sódica, indicando que os cátions surfactantes estão intercalados em seu interior. A argila que apresenta maior distância interplanar é a 15A, seguida pela 20A e, por último, a 30B. Como as argilas 15A e 20A contêm o mesmo cátion, a diferença de espaçamento deve ocorrer por causa da maior concentração de sal utilizado no tratamento da 15A.

MACHADO *et al.* (2018) estudaram e caracterizaram argilas bentonitas sódicas antes e após processo de liofilização (secagem, passando pela etapa de sublimação). Os resultados do DRX para uma das argilas, antes e após esse processo, estão apresentados na Figura 6.



**Figura 6:** DRX das bentonitas sódicas (a) padrão e (b) mostrando os pico de difração do plano (001) da amostra padrão e da liofilizada (adaptada de MACHADO *et al.*, 2018).

Os DRX das amostras padrão e liofilizada demonstraram que elas também foram constituídas por MMT, illita e quartzo. Os autores observaram que para a bentonita liofilizada houve pequeno deslocamento do pico para menor ângulo, indicando aumento no espaçamento basal, que foi de 9,73 Å para a amostra padrão e 9,84 Å para a liofilizada.

Dependendo da aplicação da MMT, outras modificações têm sido utilizadas. A ativação ácida é um tipo de tratamento em que há a troca dos cátions interlamelares presentes na MMT por  $H^+$ , provocando aumento da área superficial, porosidade, acidez, eliminação de impurezas minerais, redução da cristalinidade da MMT pela dissolução das lamelas octaédricas de Al. A ativação ácida pode servir como um tratamento prévio à pilarização, por garantir sítios ácidos na superfície das lamelas da MMT. A pilarização torna a MMT eficiente para aplicações em catálise (DÍAZ e SANTOS, 2001; COELHO e SANTOS, 2007; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; CUTRIM *et al.*, 2015).

De forma resumida são apresentados na Tabela 4 os principais tratamentos/modificações químicas que podem ser feitos na MMT e suas principais aplicações industriais.



**Tabela 4:** Tratamentos químicos e principais aplicações da MMT modificada.

Tratamento superficial	Como ocorre	Modificações apresentadas	Área de aplicação
<b>Ativação ácida</b>	Troca dos cátions inter-lamelares da MMT por H <sup>+</sup> .	Aumento da porosidade, área específica, acidez superficial, dissolução das lamelas octaédricas de Al com consequente diminuição da cristalinidade e eliminação de impurezas minerais.	Catálise; clarificação de óleos e bebidas; produção de fármacos e papel.
<b>Organofiliação</b>	Troca dos cátions inter-lamelares da MMT por cátions orgânicos adsorvidos física ou quimicamente.	Melhoria da compatibilidade em compostos orgânicos devido à formação de sítios organofílicos nas lamelas da MMT; melhor resistência térmica e a solventes.	Aditivos reológicos para fluidos de perfuração de petróleo, tintas, graxas, resinas; compósitos e "nanoclays"; adsorventes seletivos, biocidas.
<b>Pilarização</b>	Troca dos cátions inter-lamelares da MMT por complexos metálicos oligoméricos, seguido de calcinação para formação de pilares de óxidos metálicos que se ligam covalentemente às lâminas tetraédricas da MMT, mantendo-as significativamente mais espaçadas e fixas de forma permanente.	Aumento da porosidade, área específica, resistência térmica, acidez superficial.	Empregado principalmente como catalisador heterogêneo e em processos de fisissorção e/ou quimissorção.

### 1.3 Características de Nanocompósitos de MMT Empregados no Controle da Corrosão

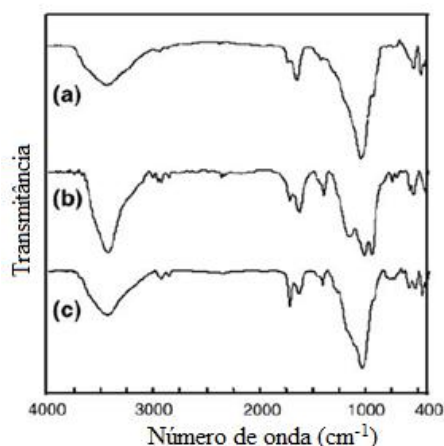
A partir do emprego e desenvolvimento de nanocompósitos com a MMT modificada, surgiu o termo “*nanoclay*”, conhecido mundialmente. “*Nanoclay*” é empregado para argilas constituídas por lamelas com dimensões nanométricas, que podem ser modificadas usando-se diferentes compostos químicos para obter complexos argila-composto orgânico compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos (COELHO e SANTOS, 2007). No preparo dos nanocompósitos, geralmente a argila necessita de modificação para aumentar a dispersão na rede polimérica (HANG *et al.*, 2007; CUTRIM *et al.*, 2015).

De acordo com COELHO e SANTOS (2007) diferentes métodos de síntese de nanocompósitos polímero-MMT podem ser realizados:

- 1) dispersão de MMT organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) que também dissolva o polímero. O polímero é intercalado juntamente com o solvente, e o nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente;
- 2) intercalação do monômero e polimerização *in situ* (no interior do espaço interlamelar da MMT organofílica);
- 3) intercalação de polímero fundido de forma estática ou com tensão de cisalhamento, “*melt processing*”;
- 4) polimerização utilizando um sistema bifásico (polimerização em emulsão ou em suspensão), no qual a MMT se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero que será polimerizado, em uma base orgânica que está dispersa na fase aquosa. Nesse caso, a MMT não precisa ser organofílica;
- 5) coagulação e posterior covulcanização a partir de uma suspensão contendo um látex polimérico e o argilomineral;
- 6) método sol-gel, que consiste na síntese de argilominerais por meio de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo o polímero.

No estudo conduzido por HANG *et al.* (2007), a MMT foi tratada com ácido aminotrimetilfosfônico (ATMP) e incorporada à uma matriz epóxi. A escolha desse ácido pelos autores justificou-se porque em trabalhos anteriores (GONZALEZ *et al.*, 1995) foi encontrado que o ATMP possui propriedades anticorrosivas.

As argilas modificadas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho. Análises de DRX foram realizadas para verificar a esfoliação das lamelas de silicato na resina epóxi. Os espectros de FTIR e os valores característicos das bandas da argila e do ácido estão apresentados na Figura 7 e na Tabela 5.



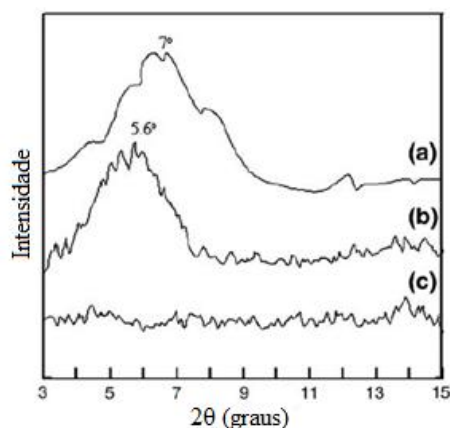
**Figura 7:** Espectros de FTIR da (a) MMT, (b) ATMP e (c) MMT modificada com ATMP (HANG *et al.*, 2007).

**Tabela 5:** Bandas características obtidas por FTIR para o ácido ATMP, para a argila e para a argila modificada (ATMP-argila) (HANG *et al.*, 2007).

ATMP (cm <sup>-1</sup> )	Argila (cm <sup>-1</sup> )	Argila Modificada (cm <sup>-1</sup> )	Ligação
-	468	468	Mg-O
-	524	526	Al-O
-	1032	1036	Si-O
<b>1271</b>	-	1271	P=O
<b>1725</b>	-	1725	P-OC
<b>2960</b>	-	2960	-CH <sub>2</sub>
<b>2859</b>	-	2859	-CH <sub>2</sub>

Observa-se que na argila modificada estão presentes as bandas referentes ao ácido e à argila, isolados. A partir desses resultados, os autores concluíram que as moléculas do ATMP foram inseridas na estrutura da MMT.

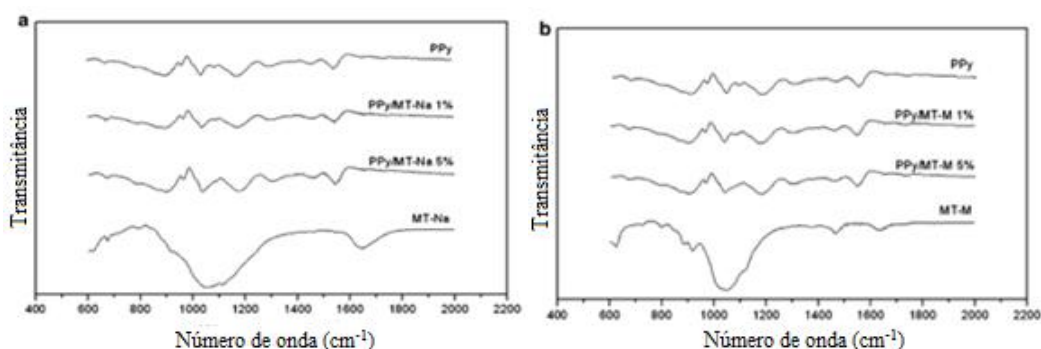
A Figura 8 mostra os resultados de DRX para MMT, ATMP-argila e ATMP-argila na resina epóxi.



**Figura 8:** DRX da (a) argila, (b) argila modificada com ATMP e (c) argila modificada com ATMP no revestimento epóxi (HANG et al., 2007).

A partir dos valores de  $2\theta$  na Figura 8, foi possível calcular a distância basal  $d$  da argila. Os valores obtidos para  $d$  foram de  $12,6\text{\AA}$  para a MMT e de  $15,8\text{\AA}$  para a argila modificada pelo ácido. O aumento da distância basal nas argilas tratadas, quando comparadas com a pura, é devido à troca de cátions da argila por ATMP, aumentando o espaçamento entre as lamelas. Para a tinta epóxi pigmentada com a MMT modificada, há falta de alguns picos que ficaram mascarados pelo amorfismo característico do epóxi.

CASTAGNO *et al.* (2010) realizaram estudos sobre as propriedades anticorrosivas de polipirrol/MMT eletropolimerizado em liga de alumínio 1100. Duas espécies de MMT foram empregadas: a sódica (MMT-Na) e uma modificada (MMT-M). A argila modificada é a Cloisite 30B, onde a modificação ocorreu com sal quaternário de amônio, e a distância  $d$  é de  $18,5\text{\AA}$ . Os resultados das análises de FTIR para esse estudo estão apresentados na Figura 9.



**Figura 9:** Espectros de absorção a partir do FTIR: (a) argila sódica (MMT-Na), compósitos de Ppy/MMT-Na 1-5% e Ppy puro. (b) argila modificada (MMT-M), compósitos de Ppy/MMT-M 1-5% e Ppy puro (CASTAGNO *et al.*, 2010).

Através dos espectros de FTIR dos compósitos Ppy/MMT-Na, e Ppy/MMT-M, os autores afirmam que é possível observar bandas típicas tanto do polímero, quanto das argilas, evidenciando a presença de ambos componentes nos compósitos.

MALIN *et al.* (2013) investigaram o compósito formado pela MMT (Cloisite 10A) em Poliacrílico (PAC), observando o aumento significativo da proteção à corrosão devido ao aumento da propriedade de proteção por barreira. Diferentes porcentagens de argila foram empregadas no compósito que foi aplicado sobre peças de aço. As misturas utilizadas foram: o polímero com 0, 1, 2 e 4% p/p de MMT, respeitando um limite de 5% p/p, onde a partir dessa concentração, o compósito de torna muito viscoso, dificultando sua aplicação.

A caracterização do compósito pela técnica de DRX determinou a distância basal ao longo do plano cristalino (001), e o estudo reológico avaliou o aumento da viscosidade com o aumento da concentração da MMT. Resultados de DRX estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** A influência de diferentes concentrações de MMT nos espaços interlamelares no nanocompósito (MALIN *et al.*, 2013).

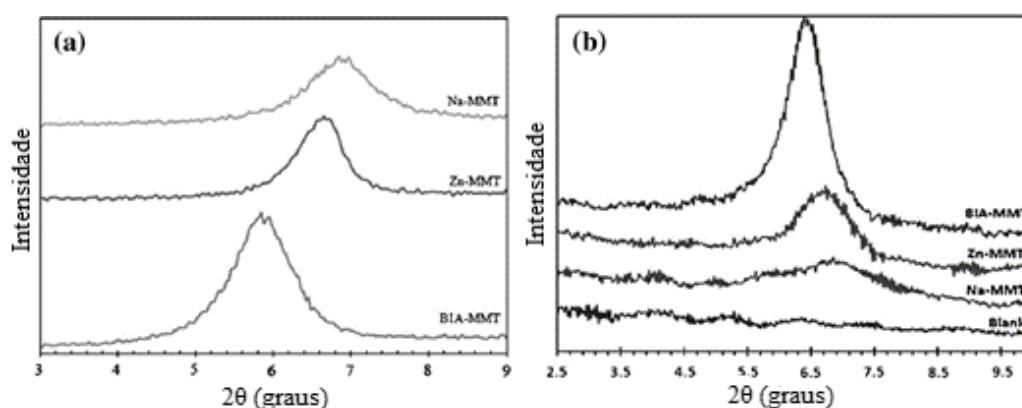
	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Distância interlamelar <math>d</math> (nm)</b>	<b>Diferença na distância interlamelar <math>\Delta d</math> (nm)</b>
<b>MMT</b>	4,72	1,87	-
<b>1%(p/p) de MMT</b>	2,44	3,61	1,74
<b>2%(p/p) de MMT</b>	2,41	3,66	1,78
<b>4%(p/p) de MMT</b>	2,35	3,76	1,89

Pode ser visto a partir da Tabela 6 que a distância basal das argilas aumentou após a incorporação da mesma ao polímero. Os autores atribuíram esse aumento à intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da MMT. Observa-se também que a concentração de MMT não teve influência significativa na distância interlamelar: tanto com a concentração de 1% p/p, quanto de 4% p/p no compósito, praticamente não houve variação em  $d$ .

O estudo reológico das amostras mostrou que o PAC apresenta comportamento newtoniano, enquanto os nanocompósitos apresentam comportamento não-newtoniano, mais evidenciado nos nanocompósitos com maior concentração de argila. A mudança na

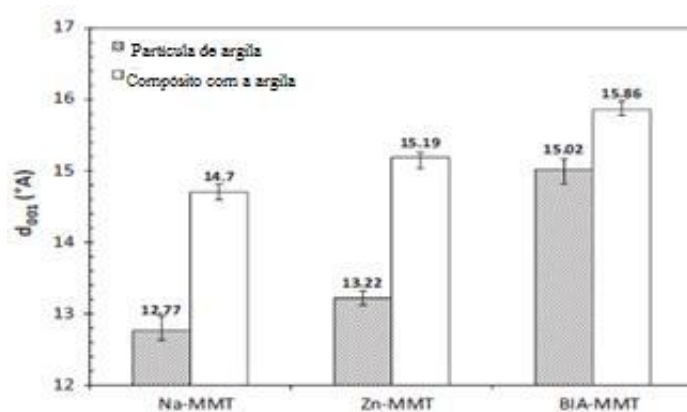
reologia pode ser atribuída à intercalação da MMT no nanocompósito MMT/PAC, que resulta na formação de uma estrutura tridimensional que impede a livre movimentação das cadeias poliméricas. *Essa é uma característica da MMT que dificulta sua adição em teores mais altos nas formulações de revestimentos anticorrosivos.*

GHAZI *et al.* (2015) desenvolveram e caracterizaram as propriedades de proteção ativa do benzimidazol (BIA) e cátions de zinco ( $\text{Zn}^{+2}$ ) intercalados em 3% p/p de MMT-Na adicionadas ao revestimento epóxi. Os ensaios de DRX para os três tipos de argila estão apresentados na Figura 10(a). Os ensaios de DRX dos revestimentos contendo a argila pura e as modificadas estão apresentados na Figura 10(b).



**Figura 10:** (a)  $\text{DRX}_{(001)}$  das amostras de MMT-Na, MMT-BIA e MMT-  $\text{Zn}^{+2}$ ; (b) DRX dos revestimentos epóxi sem e com 3% de partículas modificadas e sem modificação (GHAZI *et al.*, 2015).

Os valores calculados dos espaçamentos interlamelares das argilas, antes e depois da incorporação no revestimento epóxi, estão comparados na Figura 11.



**Figura 11:** Valores de espaçamento- $d$  calculados pela Lei de Bragg para partículas de argila antes e após a incorporação dentro do revestimento epóxi (GHAZI *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos a partir da Figura 10(a), claramente mostram que a intensidade da difração (001) da MMT-Na foi menor que as de MMT-Zn e MMT-BIA. A partir dos dados da distância  $d$ , mostrados na Figura 11, os valores obtidos para os espaçamentos das amostras de MMT-Na, MMT-Zn e MMT-BIA são 12.77 Å, 13.22 Å e 15.02 Å, respectivamente. Isso significa que as presenças de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{BIA}^+$  aumentaram a distância basal da argila e que essa distância varia de acordo com o tamanho das espécies que foram trocadas.

De acordo com a Figura 10(b), o difratograma do revestimento puro não mostrou qualquer pico (amorfo), mas as amostras carregadas com argilas apresentaram seus picos correspondentes ao plano 001. Pode ser visto ainda nas Figuras 10(b) e 11 que o espaçamento basal das argilas nos revestimento aumentou, indicando que as lamelas das argilas ficaram mais separadas, devido à intercalação das moléculas do epóxi nas galerias das mesmas, mostrando que a estrutura lamelar da MMT, hospedando inibidores orgânicos ou inorgânicos, não foi completamente esfoliada (mantendo sua estrutura de argila).

*Com base na literatura citada, verifica-se que a metodologia experimental mais adotada para caracterização das MMTs e dos revestimentos com elas pigmentados inclui FTIR e DRX. Essa mesma metodologia é adotada na caracterização dos materiais utilizados nesta tese.*

#### 1.4 Desempenho Anticorrosivo dos Nanocompósitos de MMT

O mecanismo mais comum de proteção anticorrosiva oferecido por revestimentos orgânicos é por barreira física contra a difusão de espécies agressivas em direção à

superfície de metal. Uma estratégia para obter revestimentos com propriedades melhoradas é incorporar pigmentos inibidores que possam atuar quando a propriedade de barreira estiver comprometida.

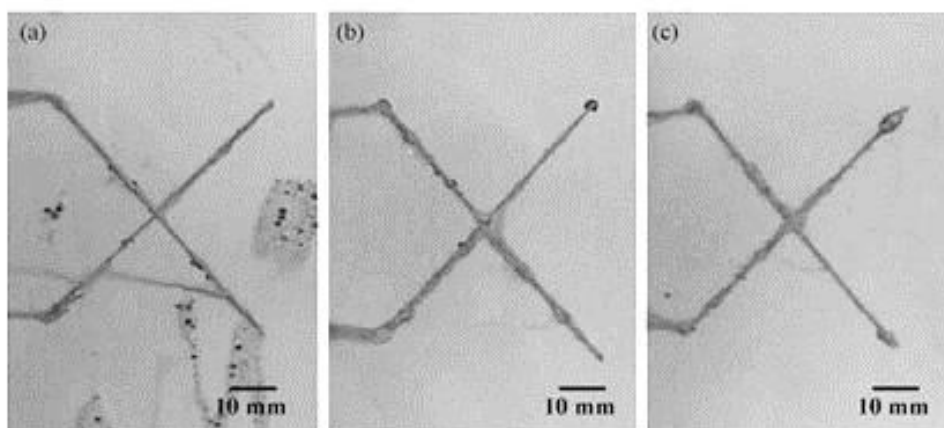
Durante os últimos anos, os nanocompósitos de polímeros e argila têm atraído muita atenção. A incorporação de uma pequena quantidade de argila tem produzido melhorias significativas no desempenho anticorrosivo de revestimentos. Essas melhorias estão relacionadas à morfologia lamelar das mesmas, permitindo que sejam incorporadas aos polímeros atuando de forma a dificultar a difusão de eletrólitos pelo revestimento ou armazenando inibidores de corrosão (HANG *et al.*, 2007; GHAZI *et al.*, 2015).

KEYOONWONG *et al.* (2012) investigaram os nanocompósitos de MMT e epóxi, avaliando a grau de esfoliação da argila na resina, obtidos por três métodos de dispersão: mistura normal, mistura por cisalhamento (um agitador tende a provocar turbulência na solução, alcançando mais rapidamente uma mistura homogênea) e mistura em alta velocidade. Em seguida, avaliaram as propriedades anticorrosivas. Eles mostraram que as propriedades de proteção foram visivelmente aumentadas com o compósito obtido com alta velocidade.

BEHZADNASAB *et al.* (2013) estudaram o desempenho de nanocompósitos formados por resina epóxi e diferentes quantidades de MMT e nanopartículas de zircônia ( $ZrO_2$ ) tratadas com aminopropilmetoxisilano (APMS) na proteção à corrosão do aço. O uso simultâneo de esferas de  $ZrO_2$  e argila aumentou a esfoliação das nanoargilas na resina e, assim, as propriedades de proteção à corrosão da tinta foram significativamente aumentadas.

PIAZZA *et al.* (2012) estudaram o emprego de nanopartículas de MMT modificada (Cloisite 30B) misturadas com resina poliéster, aplicada sobre o aço carbono AISI 1108. A concentração da MMT estudada foi de 2 e 4% p/p. A resina foi misturada à argila, e essa mistura foi para uma extrusora, seguindo para o processo de moagem até alcançarem a granulometria de 17  $\mu m$ . O desempenho em relação à corrosão foi avaliado em amostras pintadas, com espessura seca de aproximadamente 75  $\mu m$ . Após o revestimento ser curado, foi realizado um corte em X na superfície, para avaliar o avanço da corrosão (ASTM D1654), em teste de névoa salina (ASTM B117). O resultado, após 504 horas, é apresentado na Figura 12.





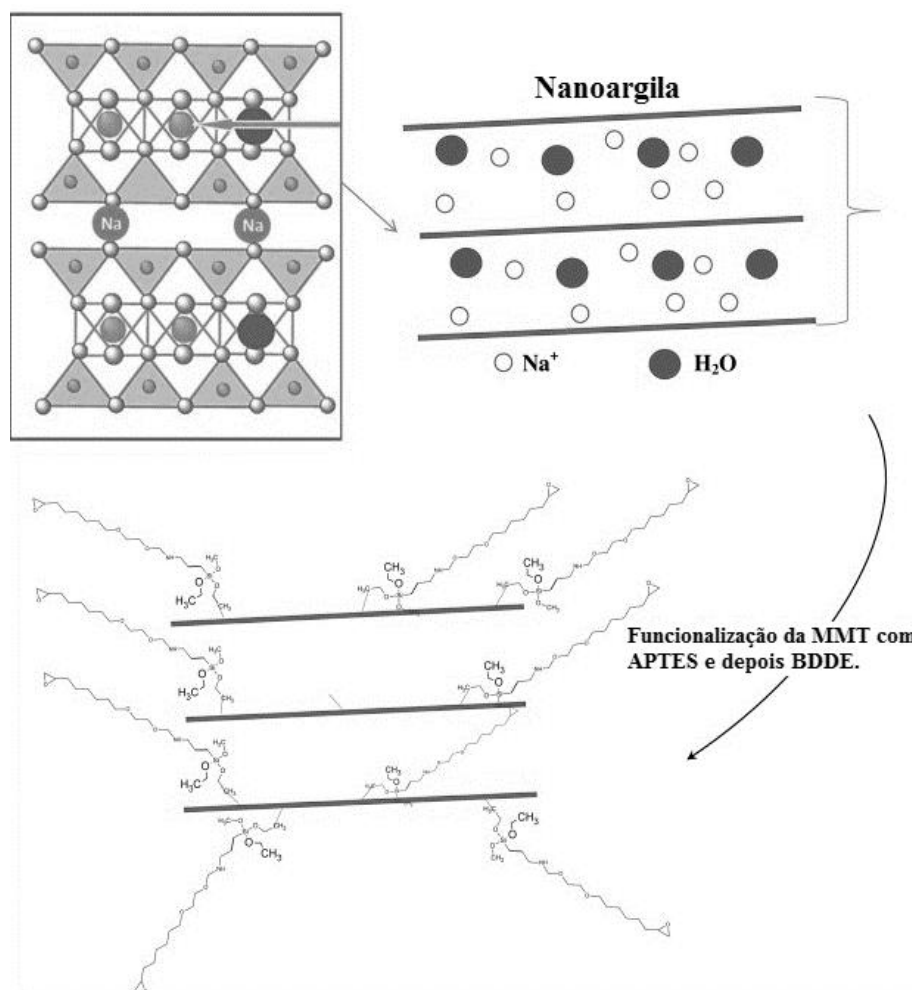
**Figura 12:** Aparência das amostras com revestimentos enriquecidos com diferentes concentrações de MMT, depois de 504 horas de exposição em névoa salina; (a) 0% MMT, (b) 2% MMT, e (c) 4% MMT (PIAZZA *et al.*, 2012).

Apenas a amostra sem MMT mostrou sinais de formação de bolhas e apresentou alguns pontos de corrosão vermelha fora da área do corte. No ensaio para avaliar o avanço da corrosão a partir do risco, nada foi observado ao longo da incisão, o que indica boa aderência do revestimento sobre o substrato, mesmo perto de um defeito. Assim, os autores relatam que o ensaio de névoa salina indica um bom nível de proteção oferecido pelas tintas contendo MMT, não fazendo menção às possíveis diferenças no resultado em função das diferentes concentrações nos compósitos. ***Nossa avaliação crítica é que o intervalo de tempo de 504 horas para avaliar alguma propriedade anticorrosiva efetiva do revestimento seja muito curto, de maneira que esses resultados não são apresentados para nós de forma convincente.***

SHIREHJINI *et al.* (2016) avaliaram o acréscimo da MMT em uma tinta epóxi rica em zinco. Os teores da argila variaram entre 1 e 3% p/p. O efeito do teor de argila no desempenho de proteção catódica oferecido pelo revestimento foi avaliado em teste de imersão por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e medidas de potencial de circuito aberto (OCP). Os resultados indicaram que a adição de 1% em peso de argila melhorou a propriedade de proteção catódica oferecida pelo Zn. A adição superior a esse teor diminui o contato elétrico entre as partículas de zinco, consequentemente oferecendo menor proteção ao aço.

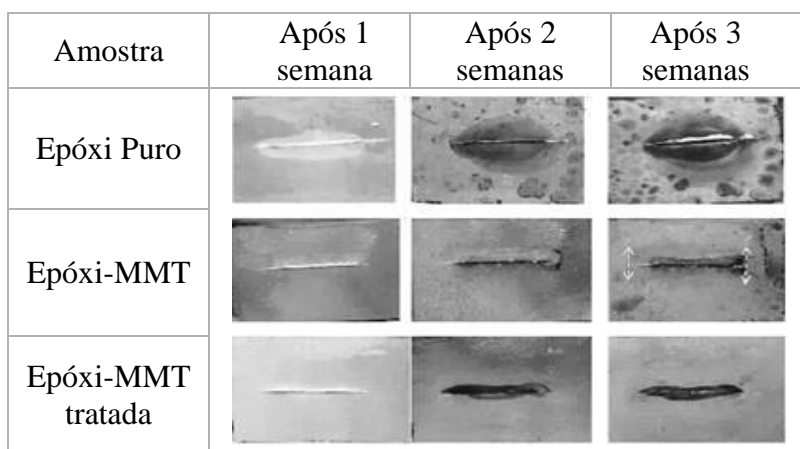
SARI *et al.* (2017) avaliaram o desenvolvimento de um revestimento à base de epóxi, empregando diferentes misturas de óxido de grafeno (GO) e Cloisite 20A (MMT) funcionalizadas com moléculas de aminosilano (ASTPA) e éter diglicidílico de 1,4-

butanodiol (BDDE). A incorporação do ASTPA e depois BDDE à MMT está representada na Figura 13. Interessante destacar que nesse trabalho, SARI *et al.* (2017) justificam essa incorporação visando aumento da propriedade de barreira do revestimento, não como possíveis inibidores. O aumento nessa propriedade foi comprovado por EIS.



**Figura 13:** Representação esquemática das partículas de MMT funcionalizadas com APTES e BDDE (SARI *et al.*, 2017).

Resultados de névoa salina, após 504 horas de exposição, estão apresentados na Figura 14.



**Figura 14:** Aspecto visual de amostras revestidas com epóxi puro, epóxi com a MMT sem tratamento, e com tratamento, após 504 horas de exposição (adaptada de SARI *et al.*, 2017).

Os resultados da névoa salina revelaram que a adição da MMT, mesmo sem tratamento, melhorou as propriedades anticorrosivas, mas os melhores resultados foram obtidos com as MMTs tratadas, devido a maior interação com as cadeias poliméricas.

Diversos outros trabalhos foram encontrados na literatura envolvendo o emprego de MMT com polímeros em revestimentos anticorrosivos, onde muitos desses trabalhos eram com polímeros condutores. Esse assunto é abordado no tópico a seguir, onde é feita uma avaliação crítica a respeito.

#### 1.4.1 Nanocompósitos de Polímeros Condutores e MMT

Os chamados polímeros condutores possuem condutividade que pode variar reversivelmente entre  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ , podendo chegar até  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  em polímeros de elevada massa molar e uniaxialmente orientados. O interesse nesses materiais vem do fato de suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas serem comparáveis às dos metais e semicondutores, enquanto suas propriedades mecânicas associadas às dos polímeros convencionais (ARAÚJO, 1999).

WESSLING (1994) relatou um mecanismo completo de atuação da PANI na proteção à corrosão do metal, atribuindo a proteção ao aumento do potencial de corrosão e à propriedade catalítica redox da PANI na formação de um filme passivo. O mesmo foi

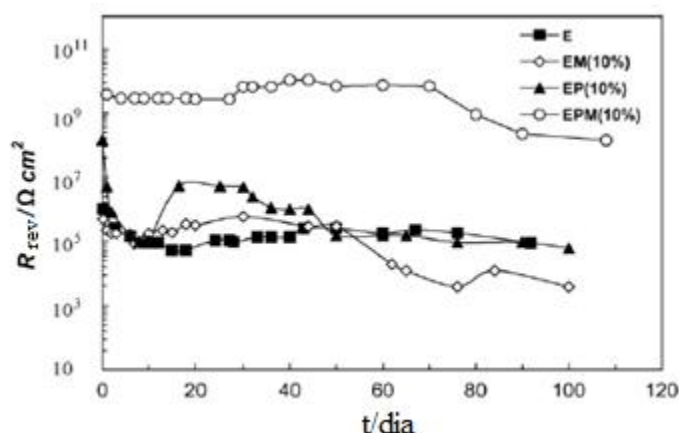
relatado por COOK *et al.* (2004), onde afirmaram que os mecanismos da PANI na proteção à corrosão são tanto por barreira quanto eletroquímico. A proteção eletroquímica é ocasionada pelo aumento do potencial de corrosão e a formação de um filme protetor passivo sobre a superfície do metal, devido às propriedades catalíticas redox.

HOSSEINI *et al.* (2009) relatam que dentre um grande número de polímeros eletrocondutores, o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) são os mais promissores na proteção contra a corrosão e são os mais frequentemente usados para a inclusão de argilas em nanocompósitos.

Segundo HOSSEINI *et al.* (2009), os polímeros condutores fornecem ação protetora. No entanto, essa proteção atua somente por um pequeno tempo, de forma que se torna necessário combinar vantagens dos polímeros condutores e dos revestimentos orgânicos clássicos para a obtenção de melhorias na proteção à corrosão. Os autores afirmam que o PPy como revestimento anticorrosivo tem sido explorado como um candidato potencial para substituir materiais que contenham cromo. O mesmo foi relatado por OLAD e RASHIDZADEH (2008) para a PANI e seus derivados. Contudo, esse tema é controverso, pois nem sempre é possível detectar eficiência de inibição da PANI com ensaios de corrosão utilizados na prática industrial (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Para OLAD e RASHIDZADEH (2008) a MMT pode aumentar o efeito anticorrosivo da PANI porque aumentaria a propriedade de barreira do polímero condutor, o mesmo relatado por CASTAGNO *et al.* (2010) para o PPy.

HOSSEINI *et al.* (2009) avaliaram o efeito da adição de nanocompósitos com 10% p/p de MMT (Cloisite 15A) e Ppy, em pó, às tintas epóxi revestindo Al 5000. Foram realizadas medidas de impedância com diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%. O objetivo era comparar a eficiência de proteção por barreira da tinta epóxi (E), da tinta epóxi com a MMT (EM) e com o PPy (EP), e da tinta epóxi com o nanocompósito de PPy e MMT (EPM). A variação da resistência do revestimento com o tempo está apresentada na Figura 15.



**Figura 15:** Variação da resistência dos revestimentos E, EP, EM e EPM com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (HOSSEINI *et al.*, 2009).

É possível observar que os sistemas EP e EM não poderiam fornecer uma boa proteção por longos tempos de exposição. Os resultados mostraram que a incorporação de nanocompósitos de Ppy-MMT dentro do epóxi, notavelmente, aumentou a resistência da tinta em comparação às outras tintas por um longo período. Isso pode ser atribuído à morfologia específica da mistura formada com o nanocompósito. Essa é mais densa e mais compacta em comparação com EP.

Os autores relatam, com base nos valores das resistências ao longo do tempo, relacionando-as à absorção de água, que as tintas EPM podem manter a adesão por muito mais tempo. Porém, nenhum teste para avaliar a aderência dos revestimentos foi realizado, além do mais, sabe-se que a resistência se relaciona com porosidade, e a capacitância é que se relaciona com absorção de água. A conclusão de que a adesão de um revestimento é superior a de outro com base nos dados obtidos do ensaio de impedância pode ser equivocada. Esse assunto já foi abordado na literatura por SPENGLER *et al.* (1996).

Para o sistema EPM, a combinação dos nanocompósitos com o epóxi pode ter exercido sobre o revestimento um aumento na hidrofobicidade, devido à presença da MMT organofílica, além do efeito protetivo do PPy, atuando na proteção e manutenção do filme passivação. O mecanismo de proteção das tintas EPM é a combinação do mecanismo de inibição dos sistemas EP e EM sozinhos. O aumento da hidrofobicidade pode ser um fator de contribuição para melhoria da proteção à corrosão oferecida pelas misturas, uma vez que quanto mais hidrofóbico o revestimento, menor é a quantidade de água absorvida por esse durante a imersão. Assim, pode resultar uma melhor durabilidade

para os revestimentos EPM. É importante salientar que nenhuma medida de ângulo de contato foi realizada para confirmar o aumento da hidrofobicidade relatada pelos autores.

*O desenvolvimento de revestimentos superhidrofóbicos tem grande interesse tecnológico, de modo que é inquestionável a relevância de investigação criteriosa sobre a potencial contribuição que a MMT pode oferecer para a hidrofobicidade de revestimentos anticorrosivos.*

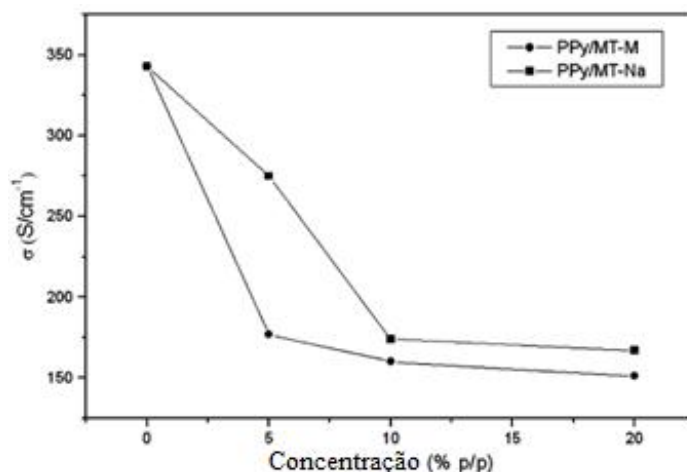
HOSSEINI *et al.* (2011) estudaram a preparação de nanocompósitos de PANI/MMT, avaliando sua aplicação sobre alumínio anodizado, misturando o nanocompósito em pó à tinta epóxi, em diferentes concentrações de MMT.

Segundo os autores, as análises da resistência e da capacitância demonstraram que a proteção do revestimento contendo nanocompósitos de EPM5 (epóxi com PANI e 5% p/p de MMT) foi superior quando comparada ao EPM1 (EP + 1% p/p MMT), EPM0,5 (EP + 0,5% p/p MMT), E (epóxi) e EP (epóxi com polipirrol), em maiores tempos de imersão no meio corrosivo. A mistura EPM combina as vantagens de E e de EP para uma melhor proteção contra a corrosão. Nosso comentário é que na presença de PANI o mecanismo de proteção do revestimento não deve ser só por barreira, pois a proposta é que sua inclusão promova a passivação do substrato metálico. Para que a PANI exerça essa função ela deve estar em seu estado condutor. **Portanto, não é sempre que menores impedâncias podem ser relacionadas com pior desempenho, de modo que comparar desempenhos só com medidas de impedância, sem o respaldo de ensaios de corrosão, pode levar a conclusões equivocadas.**

OLAD e RASHIDZADEH (2008) avaliaram a preparação e as propriedades anticorrosivas de nanocompósitos preparados com PANI e MMT. Foram empregadas a MMT-Na e MMT organofílica, Cloisite 15A (PANI/MMT-O). Amostras de aço foram revestidas com os diferentes revestimentos compósitos, com 100 µm de espessura, e foram imersas em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M e NaCl 3,5% p/p para a obtenção de curvas de polarização. *Nossa opinião é que a abordagem experimental de OLAD e RASHIDZADEH (2008) é inadequada para avaliação de desempenho de revestimento anticorrosivo orgânico. A fundamentação teórica para a obtenção de corrente de corrosão com curvas de polarização de amostras revestidas não existe. Se for utilizada por empirismo, necessita de comprovação.* Esse mesmo procedimento foi adotado por CHANG *et al.* (2006), KALAIVASAN e SHAFI (2017).

CASTAGNO *et al.* (2010) estudaram os compósitos formados por Ppy e MMT eletropolimerizados em liga de alumínio 1100, empregando duas espécies de MMT: a MMT-Na e uma modificada MMT-M (Cloisite 30B), nas concentrações de 1 e 5% p/p.

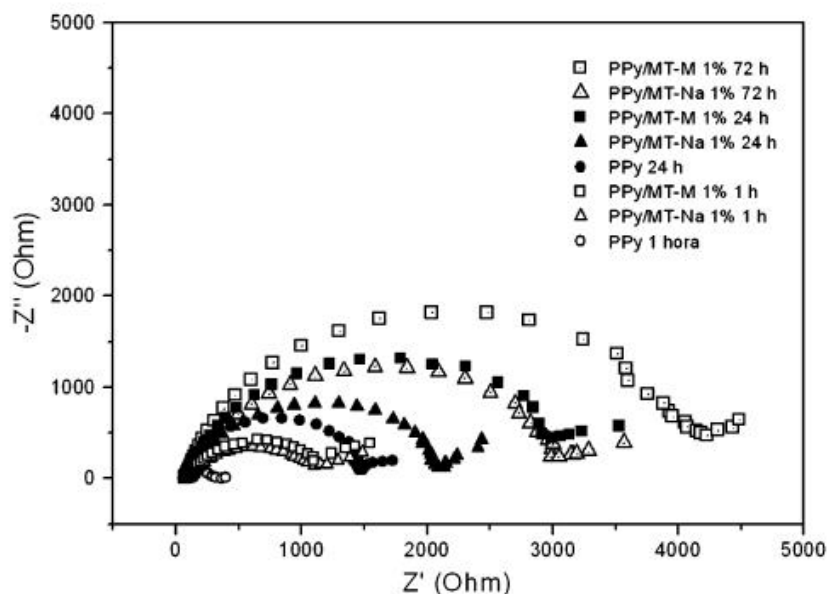
É observado que a condutividade do compósito diminui, à medida que a concentração de argila aumenta, como pode ser visualizado na Figura 16.



**Figura 16:** Relação entre a condutividade elétrica e a concentração de argila no compósito (CASTAGNO *et al.*, 2010).

Com 5% p/p, as condutividades dos filmes com os dois tipos de argilas empregadas no compósito, apresentam uma grande diferença em seu valor. Ao passo que após a concentração de 10% p/p de argila, as condutividades elétricas se mantêm muito próximas. A diminuição da condutividade com a incorporação de argilas ocasiona um maior estado de desordem, além disso, as argilas não são eletronicamente condutoras.

O desempenho anticorrosivo dos revestimentos de Ppy, Ppy/MMT-Na 1% p/p e Ppy/MTM-M 1% p/p sobre a liga de alumínio foi investigado por medidas de impedância eletroquímica em diferentes tempos de imersão, em solução de NaCl 0,05M. Os diagramas de Nyquist para esses revestimentos estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17:** Diagrama de Nyquist para eletrodos revestidos (CASTAGNO *et al.*, 2010).

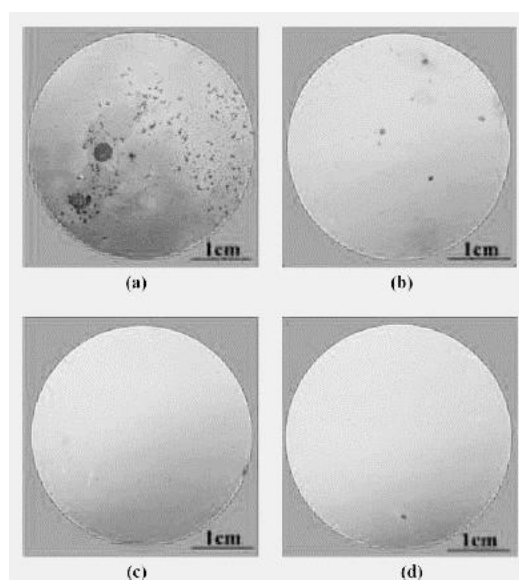
Todos os diagramas apresentam um arco capacitivo achatado num amplo intervalo de frequências, seguido por uma “cauda” em baixa frequência, a qual pode estar relacionada a processo de difusão. Segundo os autores, a partir do ensaio de impedância, claramente é possível ver que após 72 horas de imersão em solução de cloreto, a liga de alumínio revestido com Ppy/MMT-M 1% forma produtos de corrosão que preenchem os poros dos filmes, melhorando a proteção anticorrosiva do revestimento. No entanto, não foi realizada nenhuma análise para comprovar a hipótese do autor.

AKBARINEZHAD *et al.* (2014) estudaram a proteção à corrosão de tinta epóxi rica em zinco modificadas com PANI e com nanocompósitos de PANI e MMT (Cloisite 30B). Eles revelaram que o nanocompósito adicionado à tinta rica em zinco aumentou as propriedades de barreira do revestimento, sendo superior ao revestimento modificado apenas com PANI ou a tinta rica em zinco original. Após um ano de imersão, as resistências da tinta original, a tinta modificada com PANI e a outra com PANI/MMT foram 267, 1610 e 5540 ohm, respectivamente.

NAVARCHIAN *et al.* (2014) investigaram o desempenho anticorrosivo de tintas epóxi modificadas com nanocompósitos de PANI com MMT-Na e MMT-Organofílica (Cloisite 30B) no aço. Eles mostraram que a incorporação da mistura de PANI/MMT-O no epóxi aumentou as propriedades anticorrosivas em comparação com PANI/MMT-Na e a PANI pura.



ZHANG *et al.* (2017) estudaram tintas compostas por epóxi misturado com compósitos em pó de polianilina e MMT, em diferentes teores, que foram empregados para recobrir o aço. A proteção contra corrosão dos revestimentos foi avaliada, em meio de 3,5% p/p de NaCl, por impedância eletroquímica (EIS). A propriedade de barreira dos revestimentos foi examinada usando análise de absorção de água. Os autores concluíram que a adição do compósito pode melhorar as propriedades de barreira do revestimento e reduzir a taxa de corrosão do aço sob o revestimento, obtendo os melhores resultados na concentração de 3% p/p dos compósitos de PANI/MMT, como pode ser observado na Figura 18, que apresenta as amostras após ficarem imersas por 5500 horas.



**Figura 18:** Superfície das amostras recobertas por (a) tinta epóxi pura, (b) com 1% p/p do compósito PANI/MMT, (c) com 2% p/p do compósito PANI/MMT e (d) com 3% p/p do compósito PANI/MMT, após 5500 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % p/p (ZHANG *et al.*, 2017).

*Há décadas que está presente na literatura a proposta de utilização de polímeros condutores em formulações de revestimentos anticorrosivos. Esse tipo de material apresenta a interessante propriedade de conduzir eletricidade dependendo de seu estado de oxidação. No entanto, o efeito positivo da presença de polímeros condutores em revestimentos anticorrosivos nunca foi evidenciado com ensaios de corrosão de forma conclusiva. O trabalho realizado no grupo de corrosão do LNDC/Coppe, por ARAÚJO (1999), com PANI não evidenciou nenhum mecanismo inibidor de corrosão,*

*nem propriedade de barreira e, adicionalmente, foram detectados sérios problemas de aderência. Sendo assim, não houve estímulo para continuar a pesquisa com polímeros condutores em nosso grupo. Nossa opinião sobre a literatura concernente à mistura de polímeros condutores com MMT, discutida nesse item, é que a abordagem continua incompleta e não se encontra justificativa técnica para insistir nesse tema, sobretudo misturando um material que sabemos que não é promissor, polímero condutor, com outro material cujo desempenho anticorrosivo não é bem conhecido, a MMT.*

### 1.5 Efeito da Concentração e do Tratamento Superficial das MMTs nos Resultados dos Ensaios de Corrosão

Na literatura são encontrados muitos trabalhos que envolvem a aplicação de MMTs em revestimentos compósitos, porém são muitas as controvérsias a respeito de como a concentração e os tratamentos químicos interferem nos resultados dos ensaios que avaliam a proteção à corrosão. Esse aspecto merece destaque porque confunde o usuário na definição das melhores condições de formulação dos revestimentos que incluam MMT. Na Tabela 7 se procurou mostrar de forma objetiva um pouco dessas controvérsias. Os trabalhos marcados com asterisco (\*) foram realizados com polímeros condutores.

**Tabela 7:** Trabalhos envolvendo MMTs em diferentes concentrações.

Autor	MMT	Resina	Teor de MMT (%p/p)	Metodologia de análise	Principais Resultados
CHANG <i>et al.</i> (2006)*	MMT Na (Pai-Kong)	Polianilina	0,5, 1 e 3	DRX, Curvas de Polarização, Medidas de Condutividade, Impedância Eletroquímica	Quanto <b>maior</b> a concentração de MMT, maiores foram as resistências de polarização e menores correntes de corrosão. O melhor resultado foi obtido com 3% p/p.
	MMT modificada com íons quaternários de amônio				
CASTAGNO <i>et al.</i> (2010)*	MMT Na (Aldrich) Cloisite 30B	Polipirrol	1 e 5	DRX, Medidas de Condutividade, Impedância Eletroquímica, Curvas de Polarização.	O polímero puro conduziu mais a eletricidade que o compósito. O melhor desempenho foi com filmes que contêm <b>menor</b> teor (1%) de MMT sódica.

<b>HEIDARIAN et al. (2010)</b>	Cloisite 30B	Poliuretano	1, 2 e 3	FTIR, Impedância Eletroquímica, Curvas de Tafel, Absorção de água e <i>pull-off</i> .	DRX,	Quanto <b>maior</b> o teor de argila, maior foi a resistência, e menores foram a capacitância e a absorção de água dos revestimentos.
<b>MALIN et al. (2013)</b>	Cloisite 10A	Poliacrílico	1, 2 e 4	DRX, DMA, Impedância Eletroquímica.	MET,	O revestimento com a <b>menor</b> concentração de argila apresentou melhor resultado de proteção por barreira.
<b>ZAMANIZADEH et al. (2015)</b>	Cloisite Na	Betume	2, 3 e 4	MET, Impedância Eletroquímica		O <b>maior</b> teor de argila acarretou em maior resistência para o revestimento, obtendo melhores resultados.
<b>SHIREHJINI et al. (2016)</b>	MMT modificada, mas não informada qual.	Epóxi rica em zinco	1, 2 e 3	Variação do OCP, Impedância Eletroquímica, Teste de Imersão.		Os melhores resultados foram com <b>menor</b> teor (1% p/p) de MMT. Com 2 e 3% diminuiu-se consideravelmente o contato elétrico entre os átomos de Zn, dificultando a atuação do Zn na proteção catódica oferecida.
<b>ZHANG et al. (2017)*</b>	MMT modificada, mas não informada qual.	Polianilina	1, 3 e 5%	Absorção de Água, Impedância Eletroquímica, DSC, Teste de Imersão.		A adição do compósito formado pela PANI e MMT melhorou as propriedades de barreira do revestimento, obtendo melhores resultados com a concentração <b>intermediária</b> dos compósitos em 3% p/p.

*Como pode ser visto na Tabela 7, existem resultados contraditórios com relação ao efeito da concentração. Essa contradição pode ser consequência de mudança de comportamento em função do tipo de MMT utilizado nas formulações ou de critérios adotados na abordagem experimental. Conforme comentado anteriormente, esses critérios nem sempre são justificados com base em leis fundamentais da eletroquímica. Esse aspecto justifica a relevância de um trabalho criterioso de comparação de*

*desempenho anticorrosivo de diferentes MMTs. Além das naturais (MMT-Na e MMT-Ca), existem as MMTs comerciais com diferentes tratamentos superficiais.*

A relevância de se utilizar MMTs com tratamentos de organofilização também é questionável. Nesse contexto, também podem ser encontrados resultados controversos na literatura conforme mostra a Tabela 8.

**Tabela 8:** Trabalhos envolvendo MMTs com diferentes tratamentos.

Autor	MMT	Resina	Teor de MMT (%p/p)	Metodologia de análise	Principais Resultados
<b>CHANG <i>et al.</i> (2006)*</b>	MMT Na (Pai-Kong)  MMT modificada com íons quaternários de amônio	Polianilina	0,5, 1 e 3	DRX, FTIR, Curvas de Polarização, Medidas de Condutividade, Impedância Eletroquímica	O compósito com argila sódica apresentou maiores valores de resistência e menores correntes de corrosão.
<b>OLAD e RASHIDZADEH (2008)*</b>	Cloisite Na  Cloisite 15A	Polianilina	5	FTIR, Medidas de Condutividade, Curvas de Polarização.	Polianilina em meio a NaCl e a ácido sulfúrico. Na solução de cloreto, a argila sódica apresentou melhor desempenho.
<b>CASTAGNO <i>et al.</i> (2010)*</b>	MMT Na (Aldrich)  Cloisite 30B	Polipirrol	1 e 5	DRX, MET, Medidas de Condutividade, Impedância Eletroquímica, Curvas de Polarização.	O polímero puro conduz mais a eletricidade que o compósito. O melhor desempenho foi com filmes que contem 1% de MMT sódica.
<b>BAGHERZADEH e MOUSAVINEJAD (2012)</b>	Cloisite Na  Cloisite 30B	Epóxi a base d'água	5	DRX, MET, IFTR, Névoa Salina, Impedância Eletroquímica	Na névoa salina e nos ensaios de impedância, o revestimento com a MMT tratada apresentou melhores resultados.

NAVARCHIAN <i>et al.</i> (2014)*	Cloisite Na	Tintas epóxis com nanocompósitos de polianilina em pó	3	DRX, Curvas de Polarização, Impedância Eletroquímica, e Ensaios de Imersão e Aderência.	FTIR, Menor taxa de corrosão para o compósito com a MMT modificada. Após 30 dias de imersão, o mesmo compósito apresentou maior adesão.
	Cloisite 30B				
MERACHTSAKI <i>et al.</i> (2017)	MMT Na	Epóxi	3 e 6	DRX, TGA, Perda de massa, Névoa Salina, Medidas de OCP, Impedância Eletroquímica.	A tinta enriquecida com MMT - amônio primário ofereceu melhor proteção contra corrosão.
	MMT com íon primário de amônio				
	MMT com íon quartenário de amônio				

*O real efeito da inclusão de MMT com diferentes tratamentos superficiais precisaria ser avaliado em fórmulas com a mesma relação PVC/CPVC. Afinal de contas, pigmentos diferentes (muito provavelmente) têm índices de absorção de óleo diferentes, o que implica em diferenças nas quantidades de resina livre, afetando diretamente a propriedade de barreira. Manter a mesma relação de PVC/CPVC permite que a proteção de barreira oferecida seja a mesma para todos os revestimentos, e não acabemos condenando um pigmento inadequadamente. Aliás, em relação a manter a mesma relação PVC/CPVC para os revestimentos, essa é uma crítica pertinente a todos os trabalhos com avaliação de desempenho: nenhum deles considerou esse parâmetro para as formulações.*

## 1.6 Efeito da Introdução de Inibidores na MMT

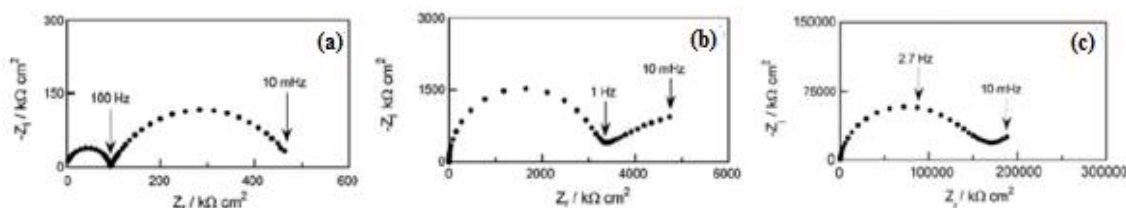
*Existe uma numerosa quantidade de publicações sobre a preparação e a caracterização das modificações orgânicas nas argilas, mas são muito poucas as que apresentam alguma informação a respeito de proteção à corrosão que não seja por barreira. Para HANG *et al.* (2007) é notável que a argila seja organicamente tratada para favorecer a dispersão na matriz polimérica e assim melhorar a propriedade de barreira, mas não se sabe o efeito dessas substâncias nas reações eletroquímicas que caracterizam a corrosão. Nesse contexto, nosso comentário é que a possibilidade de*

***utilizar uma substância com a dupla função de: (i) facilitar a dispersão da MMT em matrizes orgânicas e (ii) inibir corrosão quando a propriedade de barreira do revestimento estiver comprometida, seria interessante do ponto de vista tecnológico.***

Segundo MONTEMOR (2014), há uma forte ênfase no desenvolvimento de revestimentos funcionais e inteligentes para a proteção contra corrosão em diferentes aplicações tecnológicas. Por um lado, há necessidade de revestimentos mais avançados para aplicações convencionais e, por outro lado, é necessário atender aos requisitos de várias novas aplicações. Os trabalhos mais recentes relatam a introdução de inibidores de corrosão em espécies que são adicionadas aos revestimentos através de técnicas de encapsulamento, como ocorre no processo da adição de inibidores químicos de corrosão no espaço interlamelar das MMTs. Estas serão posteriormente adicionadas a uma matriz polimérica, por exemplo, que irá revestir estruturas metálicas. Com o passar do tempo, e com a deterioração natural do revestimento, esses inibidores serão liberados, mantendo a proteção à corrosão mais eficiente em tempos maiores de exposição.

No estudo conduzido por HANG *et al.* (2007), a MMT foi tratada com ácido aminotrimetilfosfônico (ATMP) e incorporada a uma matriz epóxi. O ATMP contém um cátion de alquil amônio e três grupos fosfônicos. Esse ácido foi escolhido pelos autores porque em trabalhos anteriores foi encontrado que o ATMP, testado em solução de cloreto de sódio, pode atuar como um inibidor de corrosão do aço carbono. GONZALEZ *et al.* (1995) avaliaram a inibição da corrosão do aço com uma mistura de ATMP em combinação com sal de zinco, e mostrou que há a formação de filme inibidor fino e homogêneo, atuando como uma camada impermeável para difusão iônica ou molecular. No filme inibidor, foi observada a presença de fósforo, zinco e oxigênio.

Para avaliar e comparar a proteção por barreira oferecida pelo revestimento contendo somente epóxi (E), contendo epóxi e argila não modificada (EM) e outro contendo epóxi e argila modificada (EMA), foram realizados ensaios de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos são apresentados abaixo na Figura 19.

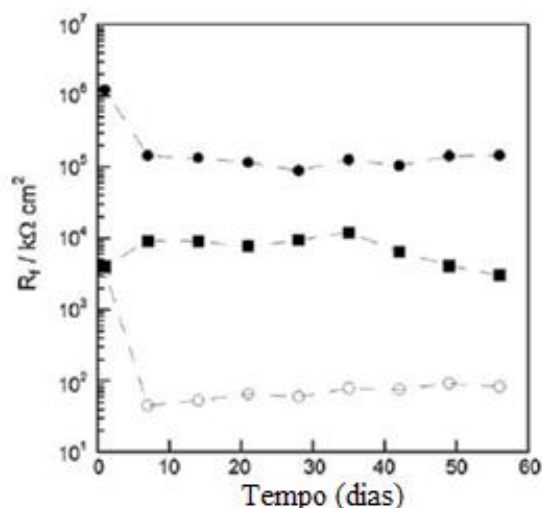


**Figura 19:** Diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono com os revestimentos E (a), EM (b) e EMA (c), após 56 dias em solução 0,5M NaCl (HANG *et al.*, 2007).

Com o epóxi puro, os diagramas ficaram caracterizados por dois arcos capacitivos bem definidos. Para o revestimento contendo EM, o diagrama também foi caracterizado por duas constantes de tempo. No entanto, a segunda constante de tempo não é bem definida e, de fato, uma parte linear aparece em baixa frequência. Segundo o autor, isso sugere que esteja ocorrendo processo de difusão através do revestimento. Os valores de impedância são significativamente maiores que os obtidos com o epóxi puro em toda a faixa de frequências. Para a tinta EMA, os diagramas são mais achatados do que os obtidos nos outros dois sistemas, os valores de impedância são maiores duas ordens de grandeza. A adição da MMT modificada é responsável por esse comportamento. Os valores de impedância obtidos permitem a seguinte classificação:

$$Z_{\text{tinta epóxi}} < Z_{\text{tinta epóxi} + 2\% \text{ argila}} < Z_{\text{tinta epóxi} + 2\% \text{ argila modificada-ATMP}}.$$

Os valores das resistências associadas ao arco de alta frequência, extraídos dos diagramas de impedância, foram empregados para acompanhar a degradação de diferentes sistemas com o tempo de exposição em solução agressiva.  $R_f$  foi obtido por procedimento de ajuste, e foi associado com o transporte iônico através do revestimento, sendo possível obter informações a respeito da propriedade de barreira da tinta. Na Figura 20 é apresentada a variação da resistência dos revestimentos ao longo do tempo de imersão, em meio a NaCl 0,5M.

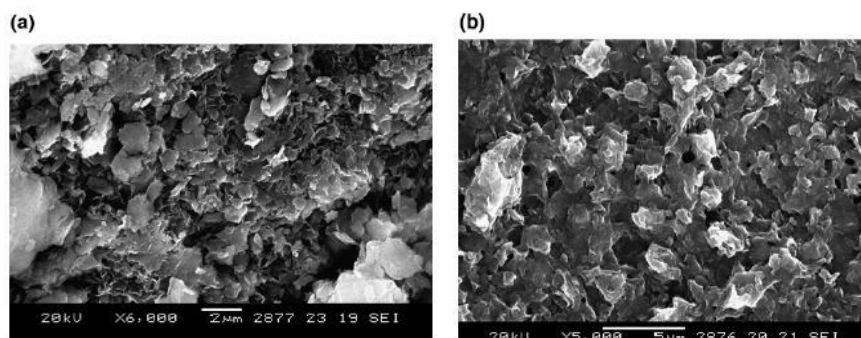


**Figura 20:**  $R_f$  em função do tempo de imersão em solução 0,5M NaCl, para o aço carbono revestido com (○) epóxi puro, (■) epóxi contendo 2% p/p e (●) epóxi contendo 2% de argila modificada com ATMP (HANG *et al.*, 2007).

Para a tinta epóxi pura, a resistência do revestimento ( $R_f$ ) decresce rapidamente durante os primeiros sete dias de imersão. Em seguida, permanece estável com o tempo, em um baixo valor. Segundo os autores, esse resultado indica que a propriedade de barreira do filme se perde rapidamente. A diminuição abrupta dos primeiros sete dias é atribuída à penetração de eletrólitos através do revestimento. A introdução de partículas de argila na tinta epóxi levou a um significativo aumento na propriedade de barreira. Porém, a comparação entre as resistências dos revestimentos com a argila não modificada e com a argila modificada revela que a modificação na MMT ocasionou um aumento ainda maior da propriedade de barreira. O alto valor de resistência para EMA pode ser explicado devido à boa dispersão da argila organicamente modificada na resina. Nenhuma conclusão foi feita a respeito do efeito inibidor da argila modificada por ter apresentado maiores valores de resistência frente àquela com a argila pura.

Para caracterizar a ação da argila modificada na superfície do aço carbono, o seguinte experimento foi realizado: o eletrodo de aço carbono foi imerso numa solução aquosa contendo argila modificada, por duas horas. Em seguida, a superfície do aço foi observada por microscopia e comparada com uma imagem da argila modificada pura. As duas micrografias mostram a mesma morfologia, como visualizado na Figura 21.

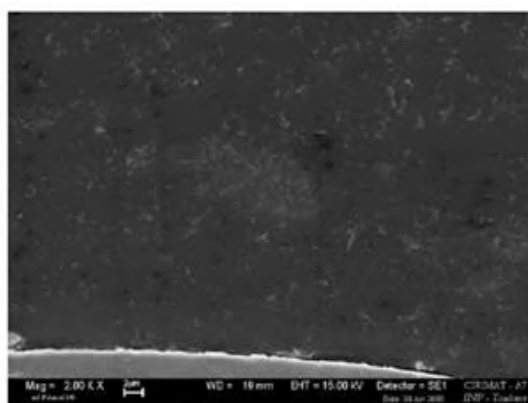




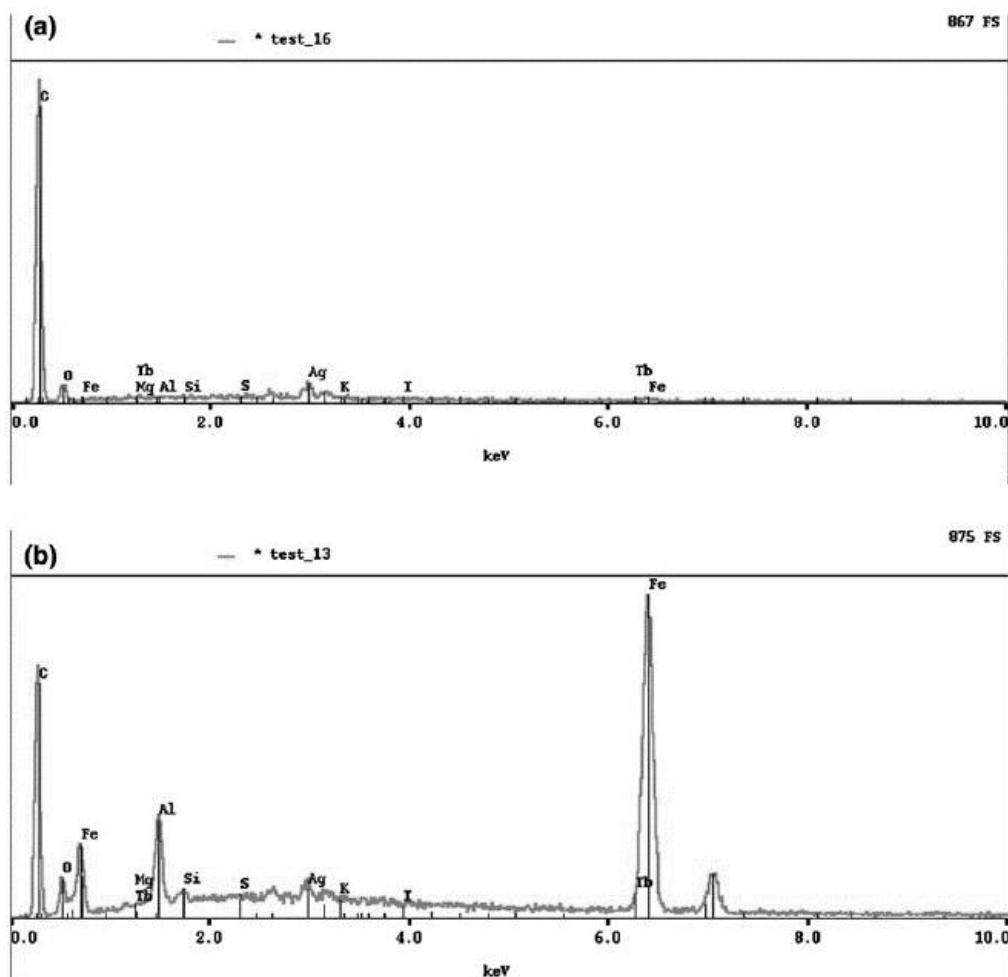
**Figura 21:** Microscopia da (a) argila modificada pelo ATMP e (b) superfície do aço carbono, depois de duas horas de imersão em solução de argila modificada pelo ATMP (HANG *et al.*, 2007).

Na Figura 21(a), a estrutura lamelar da argila é visível. Na Figura 21(b), pode ser vista a argila modificada cobrindo a superfície do aço carbono. Isso mostra que em solução aquosa, a argila modificada atinge a superfície do eletrodo e se deposita. É interessante notar que, quando o eletrólito de aço carbono foi mergulhado na solução aquosa contendo argila, a superfície era brilhante, sem qualquer depósito.

Em um segundo passo, foi feito um corte transversal no aço carbono coberto com o revestimento que contem a argila modificada, para analisar a distribuição da mesma no filme de tinta. A micrografia e as distribuições de elementos, obtidos por MEV-EDS, da tinta epóxi são mostrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.



**Figura 22:** Micrografia do corte transversal revestimento epóxi/interface aço carbono (HANG *et al.*, 2007).



**Figura 23:** Espectro do EDS de (a) filme epóxi e (b) a interface revestimento epóxi/aço carbono (HANG *et al.*, 2007).

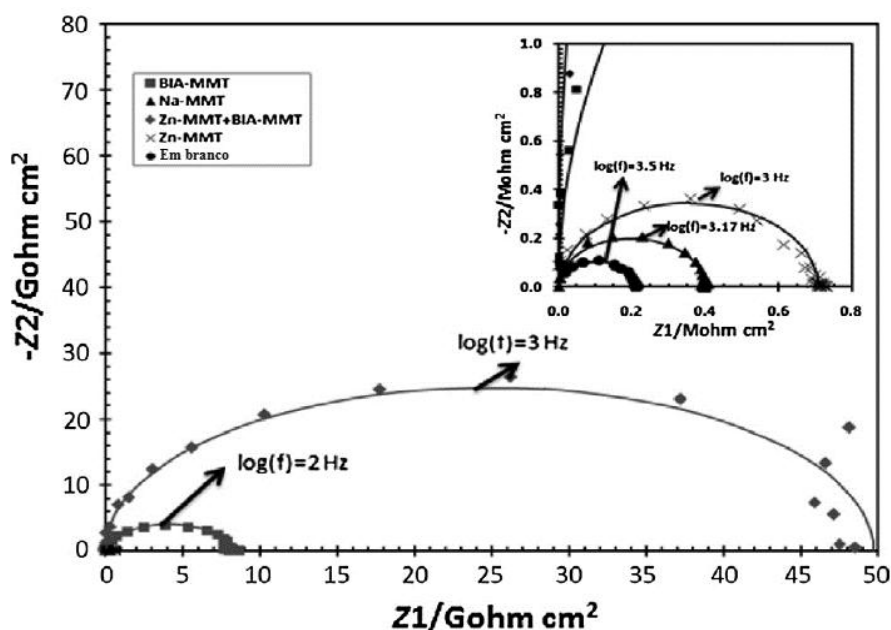
Na Figura 22, o revestimento orgânico aparece homogêneo. Na Figura 23, a presença de argila modificada originaria picos de silício, alumínio e magnésio. No entanto, no revestimento em contato com o seio da solução, apenas o carbono e o oxigênio são detectados, Figura 23(a). Segundo os autores, a argila não é detectada devido ao pequeno tamanho das lamelas e à baixa concentração (2% p/p). Por outro lado, os picos de carbono, oxigênio, ferro, silício, alumínio e magnésio são observados na interface aço/revestimento, Figura 23(b). Assim, HANG *et al.* (2007) supuseram que uma parte da argila modificada se acumulou na interface, atribuindo isso ao deslocamento da argila tratada para a superfície do aço através do revestimento epóxi, provavelmente durante a aplicação da tinta, antes da cura. Para eles, essa hipótese é suportada pelas micrografias apresentadas na Figura 22, onde é possível ver a superfície do eletrodo recoberto com uma camada da argila após o contato em solução aquosa da mesma.

A partir das medidas de impedância e análise da superfície, os autores concluíram que a argila modificada atua tanto na proteção por barreira do revestimento, como também atua na inibição da corrosão na interface aço carbono-revestimento, em função do ATMP armazenado. Vale ressaltar que nenhum ensaio de perda de massa ou polarização no extrato aquoso foi realizado, de forma a dar sustentação à conclusão relatada.

GHAZI *et al.* (2015) desenvolveram e caracterizaram as propriedades de proteção ativa do benzimidazol (BIA) e cátions de zinco ( $Zn^{+2}$ ) intercalados em 3% p/p de MMT-Na (Cloisite  $Na^{+}$ ) em um revestimento epóxi. Foram avaliados revestimentos com MMT modificada apenas com BIA e  $Zn^{+2}$  separados, e também misturados. Quando houve a mistura, a composição foi de 1,5% p/p MMT-BIA com 1,5% p/p de MMT-Zn.

Após as placas terem sido pintadas com os nanocompósitos e secas, foram submetidas a teste de adesão pela técnica de *pull-off*, antes e após 16 dias imersas em NaCl 3,5% p/p. Os revestimentos contendo MMTs modificadas (Zn-MMT, BIA-MMT e Zn- MMT + BIA-MMT) têm perda de adesão 10% menor do que o revestimento Na-MMT. Segundo os autores, isso pode ser atribuído ao comportamento ativo das argilas modificadas através da liberação de espécies inibidoras de corrosão e formação de películas de proteção por baixo dos revestimentos, impedindo que os produtos de corrosão se espalhassem, bloqueando os sítios ativos de corrosão. Além disso, segundo os autores, os inibidores liberados reagem com os íons hidroxila criados por baixo do revestimento em regiões catódicas, diminuindo menos o pH, resultando em uma melhor aderência.

Foram realizados também ensaios de impedância eletroquímica. Os resultados do ensaio estão apresentados nos diagramas de Nyquist, para 25 dias, na Figura 24.



**Figura 24:** Diagramas de Nyquist para as amostras com revestimentos em branco, com Na-MMT, Zn-MMT, BIA-MMT e Zn-MMT + BIA-MMT imersas em 3,5% p/p NaCl por 25 dias (GHAZI *et al.*, 2015).

Após imersão, o menor diâmetro no diagrama de Nyquist foi do revestimento sem argila. A adição de MMT-Na aumentou o arco, e as argilas modificadas apresentaram um melhor desempenho. A MMT com (Zn-MMT + BIA-MMT) apresentou o maior valor de resistência. Isso pode ser atribuído ao sinergismo dos inibidores  $Zn^{+2}$  e BIA liberados, prevenindo reações anódicas e catódicas, através da formação de compostos insolúveis nessas áreas.

As tintas contendo Zn-MMT e BIA-MMT apresentam valores de resistência superiores à resistência da amostra *branco*. Pode ser visto que o Zn-MMT mostrou valores de resistência levemente maiores que o Na-MMT. Isso pode ser explicado devido ao aumento da distância basal da argila e/ou ao comportamento ativo na inibição de corrosão, devido à presença de cátions  $Zn^{2+}$  nos espaços interlamelares. Segundo os autores, o aumento no espaçamento das camadas da argila leva à diminuição dos volumes livres entre as cadeias de polímero. Além disso, o Zn-MMT pode liberar cátions de  $Zn^{2+}$  na matriz do revestimento por meio de processo de troca catiônica com o  $Na^{+}$ . Os cátions de  $Zn^{2+}$  liberados alcançam a interface metal/revestimento e reduzem as taxas de reações eletroquímicas.

*É válido ressaltar que não houve comprovação analítica da troca iônica e da redução de volume livre. O aumento de espaço interlamelar relacionado com*

*diminuição de volume livre pode ser validado por associação de DRX com DMA. A troca iônica retendo sódio pode ser propriedade interessante para diminuir delaminação catódica. Isso justifica inclusão do ensaio de delaminação pela norma ASTM G8.*

*Nos trabalhos citados acima, não existe menção à alguma possível propriedade inibidora oferecida pelas MMTs em função da sua estrutura. A inibição é sempre justificada pelos produtos que estão armazenados em seu espaço interlamelar.*

### **1.7 MMTs e o controle de pH**

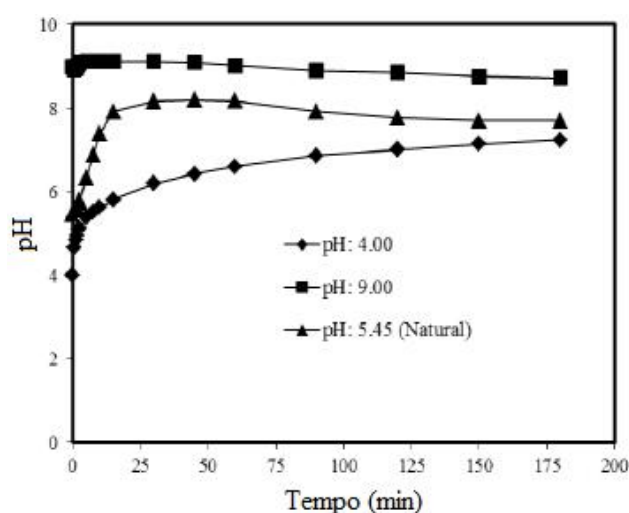
FEDEL *et al.*, (2014) estudaram os efeitos da sonicação da MMT-Na nas propriedades protetoras de revestimentos híbridos de sílica. As propriedades de proteção contra corrosão das diferentes camadas sol-gel foram investigadas principalmente por meio de técnicas eletroquímicas. *Nesse trabalho, existem resultados que não puderam ser interpretados apenas em função da propriedade de barreira.* Segundo os autores, durante uma das etapas de tratamento de sonicação, o longo tempo de exposição (12 horas) parece ter levado a uma dissolução parcial das MMTs, com conseqüente liberação de compostos de Al e Si em solução, e uma mudança relevante de mecanismos associados ao comportamento eletroquímico.

FIL *et al.* (2014) estudaram as propriedades eletrocinéticas da superfície usando a técnica de microeletroforese. A análise do potencial zeta ( $\zeta$ ) da MMT foi feita através de medições em função da concentração de sal e do pH de equilíbrio da solução.

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados quando em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer de diferentes maneiras, como a dissociação de grupos ionogênicos na superfície da partícula e a adsorção diferencial de íons da solução também nessa superfície. A carga líquida superficial da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contraíons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface dessa com o líquido. Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície, e uma região externa onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingir o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero. Em um campo

elétrico, como em microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamada potencial zeta. Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial zeta. Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda. Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e, como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão (COSTA, 2014).

FIL *et al.* (2014) observaram a variação dos valores de pH da MMT em uma suspensão a 1,5% p/p em função do tempo, e os resultados são apresentados na Figura 25, com valores de pHs natural, ácido e básico.

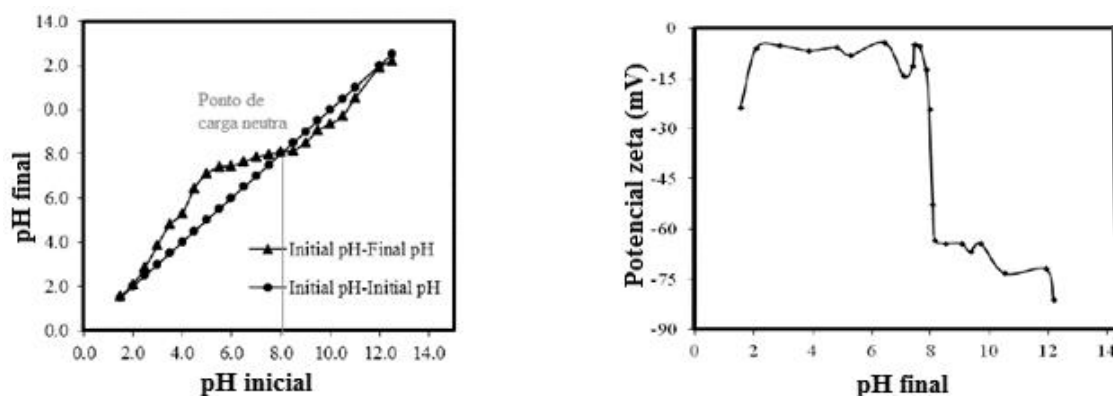


**Figura 25:** Variação do pH da suspensão da MMT, a 1,5% p/p, em diferentes pHs (FIL *et al.*, 2014).

Quando a MMT foi adicionada à água destilada ajustada em pH 5,45, o pH da suspensão aumentou para 8,15 em 45 min, e para 7,7 após 75 min; depois permaneceu quase constante ao atingir o pH de equilíbrio de 7,7. A razão para o aumento rápido do pH da suspensão nos primeiros 45 minutos pode ser atribuída à adsorção rápida de íons  $H^+$  da água. Além disso, os íons  $H^+$  em solução foram trocados com alguns dos cátions presentes (principalmente) nos espaços interlamelares das MMTs, levando ao consumo de íons  $H^+$  da suspensão.

Quando o pH inicial foi ajustado para 4,00, após a adição da MMT, o pH da suspensão aumentou para 6,20 em 30 min, e depois aumentou até atingir um equilíbrio em torno de 7,24. As razões para o rápido aumento do pH são as mesmas anteriores. Quando o pH inicial foi ajustado para 9,00, após a adição da argila, o pH da suspensão diminuiu para 8,89 em 90 min, e atingiu seu equilíbrio a pH 8,72 em cerca de 180 min. A diminuição do pH da suspensão pode ser atribuída à adsorção de íons OH nas partes positivas da superfície da MMT. Assim, os autores concluíram que as suspensões de MMT exibiram efeito tampão em torno de pH 8.

O potencial zeta das partículas de MMT foi plotado em função do pH da dispersão e está apresentado na Figura 26.



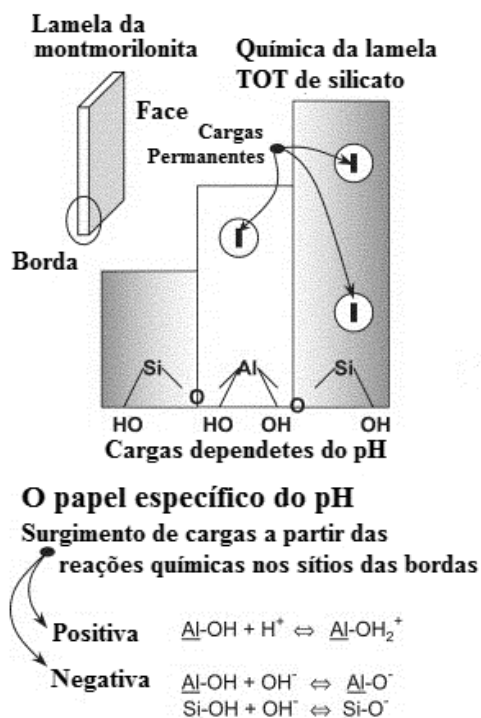
**Figura 26:** Potencial zeta da MMT em função do pH (adaptada de FIL *et al.* 2014).

O potencial zeta tem baixo valor negativo para valores de pH inferiores a 8,04 e é praticamente independente do pH a uma faixa de pH de 2 a 8,04. Mas, o potencial zeta tem valores mais negativos para valores de pH superiores a 8,04. Na Figura 26, dois tipos diferentes de cargas na superfície das partículas de MMT são aparentes. A diminuição do potencial zeta a  $\text{pH} > 8,04$  deveu-se principalmente à **adsorção de OH nas bordas positivas das partículas de argila**, que adquirem carga negativa. Nos valores de pH mais baixos, a análise do potencial zeta indicou valores negativos mais baixos **devido à adsorção de  $\text{H}^+$  nos locais carregados negativamente na superfície da MMT**.

Para compreender o mecanismo envolvido por trás da adsorção de diferentes moléculas em uma mesma partícula de MMT, é interessante apresentarmos o trabalho de TOMBÁ CZ E SZEKERES (2004), onde eles observaram e relataram que o comportamento coloidal das suspensões de MMT é influenciado simultaneamente pelo pH e pela concentração de eletrólitos no meio aquoso.

As lamelas das MMTs têm cargas negativas permanentes devido a substituições isomórficas, e as cargas dependentes do pH se desenvolvem nas hidroxilas das bordas da superfície. Assim, elas possuem tanto cargas negativas permanentes nas faces quanto cargas dependentes do pH em sítios OH. Estes, nessas argilas, se apresentam como grupamentos reativos, podendo reagir com  $H^+$  do meio ou outras substâncias carregadas.

O pH do meio aquoso tem dois tipos de papel específicos: um é em função da alta afinidade de íons  $H^+$  para neutralizar as cargas negativas permanentes da dupla camada elétrica dominante nas faces, e a outra é fornecer espécies químicas ( $H^+$  e  $OH^-$ ) para reações protolíticas das bordas, em que a dependência do pH da dupla camada elétrica se forma, conforme visualizado na Figura 27.



**Figura 27:** Surgimento da heterogeneidade das partículas de MMTs dispersas em soluções aquosas: cargas negativas permanentes nas faces e reações protolíticas de superfície dos grupos OH das bordas (taxas dependentes do pH nas bordas) (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

Pode-se afirmar que os grupos  $-OH$  das extremidades são menos básicos que os grupos  $Al-OH$ , e menos ácidos que os grupos  $Si-OH$ , com base nas constantes de equilíbrio calculadas a partir de reações de protonação e desprotonação nos diferentes grupos  $-OH$ , o que torna a reatividade desses compostos diferentes entre si, justificando



a maior reatividade dos OH presentes nas bordas das MMTs (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

### **1.8 Avaliação Crítica para o Procedimento Experimental Baseada no Estado da Arte da Aplicação da MMT em Revestimentos**

O interesse na MMT para compósitos e revestimentos é crescente, assim como o número de publicações dedicadas ao assunto. Encontramos na literatura que a esfoliação dessa argila pode levar a melhorias nas propriedades dos revestimentos anticorrosivos, tais como propriedades mecânicas, estabilidade térmica, aderência, hidrofobicidade e nas propriedades de barreira, mesmo com baixos teores (entre 1-5% em peso), em função de sua estrutura lamelar.

Observamos que além dessa característica tão explorada nos artigos, as MMTs possuem outras propriedades muito interessantes: as suas lamelas possuem carga líquida negativa, estabilizada por íons positivos, o que confere a possibilidade de trocar seus cátions interlamelares com espécies presentes no meio. No entanto, outras possibilidades envolvendo a troca catiônica das MMTs, como o aprisionamento de  $H^+$  corrosivo, ainda não foi visto como uma propriedade que pode trazer vantagens aos revestimentos expostos em ambiente ácido.

Outro aspecto interessante é que a inibição ativa da corrosão pelas MMTs não é considerada na maioria das interpretações dos desempenhos dos revestimentos pigmentados com a mesma, embora já existam resultados que não puderam ser interpretados apenas em função do ganho na propriedade de barreira. Segundo nosso conhecimento, nos casos das MMTs quimicamente modificadas, a ação inibitória **nunca** foi atribuída à argila.

Além das questões abordadas acima, não é evidente como a afinidade das MMTs pela água interfere nas propriedades de barreira dos revestimentos: se por um lado, as MMTs que incham devem estimular a entrada de água no revestimento, isso, a princípio, não é bom. Por outro lado, a água que entra no revestimento não deve chegar ao substrato metálico porque ficaria retida nos espaços interlamelares das mesmas.

Nessa tese, o objetivo não é avaliar o efeito da esfoliação da MMT em um veículo orgânico, mas investigar as propriedades anticorrosivas da MMT como um todo, que podem surgir durante o processo de envelhecimento dos revestimentos pigmentados com elas. As principais questões que discutiremos envolvem a importância da afinidade pela

água dessas argilas sobre as propriedades de barreira dos revestimentos, o comportamento ácido-base, os efeitos colaterais dos tratamentos químicos e a inibição ativa da corrosão da MMT.

As publicações com MMTs em revestimentos estão em seu auge. Existe um grande número de artigos sem análise crítica, ou aprofundamento dos estudos, acarretando no que chamamos comumente de “fábrica de artigos”, principalmente nos últimos cinco anos. Para corroborar com essa observação, estão apresentados na Tabela 9 dados referentes aos últimos 23 anos de publicações na área, com base na busca pelo “Google Acadêmico”, em maio de 2018.

**Tabela 9:** Publicações internacionais com MMT e argila em revestimentos e compósitos nos últimos 23 anos.

	1995-2018	2000-2018	2010-2018	2015-2018
<i>Coating Montmorillonite</i>	63	59	39	20
<i>Composite Montmorillonite</i>	104	102	89	41
<i>Coating Clay</i>	853	735	389	123

Observa-se que nos últimos oito anos, a produção de artigos sobre tintas e MMTs é superior a 50% de toda produção dos últimos vinte e três anos, e que mais de 30% das publicações ocorreram entre 2015 e 2018. Quando se refere aos compósitos com MMT, quase 90% do que foi publicado, foi entre 2010 e 2018, e quase 40% nos últimos dois anos.

Assim sendo, é necessária a realização de um trabalho criterioso de investigação sobre as propriedades e atuação da MMT, com ensaios de corrosão, avaliando teores e tratamentos, a fim de tentar acabar ou minimizar as controvérsias existentes na literatura, esclarecendo as questões levantadas nessa tese, de maneira que as publicações realmente possam orientar o usuário sobre as melhores condições de uso e reais benefícios da adição de MMTs em revestimentos anticorrosivos.

No próximo capítulo estão apresentados os materiais e as metodologias empregados nessa tese.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão descritos os materiais, equipamentos, técnicas experimentais e metodologias empregados nessa tese.

**2.1 Argilas:** existe uma grande diferença de preço entre a MMT somente purificada, as MMTs purificadas e organofilizadas e as bentonitas, argila natural composta em grande parte por MMT. Devido a isso, foram selecionadas para esse trabalho duas bentonitas, uma MMT purificada e três MMTs purificadas e organofilizadas. Isso permitirá avaliar como as diferenças entre esses materiais comerciais influenciam as propriedades estudadas. Foram empregadas uma bentonita cálcica proveniente da Reminas, uma bentonita sódica e quatro MMTs compradas da Sigma-Aldrich. Na Tabela 10 estão as respectivas referências comerciais, custos e os códigos adotados para referência no texto.

**Tabela 10:** Informações sobre as argilas.

PRODUTO	CÓDIGO	REFERÊNCIA COMERCIAL E CUSTO
Bentonita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )	BS	Sigma-Aldrich 285234 (R\$220/kg)
<b>MMT nanométrica hidrofílica (<math>\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}</math>)</b>	<b>MMT-S</b>	<b>Sigma-Aldrich 682659 (R\$946/kg)</b>
MMT nanométrica modificada contendo 25-30% p/p de octadecilamina	MMT-O	Sigma-Aldrich 682632 (R\$950/kg)
<b>MMT nanométrica modificada contendo contendo 0,5-5% p/p de aminopropiltriétoxissilano e 15-35 %p/p de octadecilamina</b>	<b>MMT-Si-O</b>	<b>Sigma-Aldrich 682616 ((R\$950/kg) - produto descontinuado)</b>
MMT nanométrica modificada contendo metil de sebo hydrogenado dihidroxietil amônio	MMT-Se	Sigma-Aldrich 682640 (R\$950/kg)
Bentonita cálcica natural	BCaN	Reminas BT 5030/P (1kg por R\$2,5/kg)

\*Custo aproximado no Brasil em 2015.

## **2.2 Caracterização das Argilas**

**2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR:** os experimentos de espectroscopia de transmitância na região do infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro NICOLET modelo Nicolet6700, na região de número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em pastilha de KBr, no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ.

**2.2.2 Difração de Raio-X - DRX:** as análises foram realizadas com o pó, em um difratômetro Bruker AXS D8 Advance Eco, usando radiação Cu  $K\alpha$  (1,54 angstroms), gerador operado a 40 kV e 25 mA. Para determinação dos parâmetros utilizou-se uma velocidade de varredura reduzida de 0,2s/incremento. A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de  $2^\circ$  a  $15^\circ$ , em temperatura e pressão ambiente. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker AXS Diffrac.Plus, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM - UFRJ). Ensaios na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA - Jardim Botânico) também foram realizados para confirmação dos dados obtidos.

**2.2.3 Determinação do Teor de MMT em Bentonitas com TGA:** empregou-se o equipamento TGA/DSC 1 star<sup>e</sup> System, com faixa de temperatura que variou de  $50^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ . Através das curvas obtidas para a perda de massa com o aumento da temperatura, correlacionou-se o teor da perda da água estrutural com o teor de água estrutural presente nas MMTs (Banco de dados de mineralogia Webmineral, 2018). Tanto os ensaios, quanto a análise, foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM - UFRJ).

**2.2.4 Determinação da Área Superficial Empregando a Fisissorção de Nitrogênio - Método de BET:** a área superficial específica das argilas foi determinada por fisissorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$  (77 K) utilizando o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics®. A quantidade de amostra (MMT) utilizada foi de aproximadamente 500 mg. Anteriormente à análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para eliminação de água e gases fisissorvidos. Este pré-tratamento foi realizado sob vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg e vazão de  $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$  de gás hélio,

à temperatura de 60°C por 18 horas. A área específica das bentonitas e das MMTs foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O ensaio foi realizado no laboratório NUCAT, do Programa de Engenharia Química da COPPE - UFRJ.

**2.2.5 Distribuição de Tamanho de Partícula:** determinou-se usando um analisador de tamanho de partículas Multiangle Mastersizer 2000 Malvern Instruments, consistindo de um laser de hélio neônio com comprimento de onda de 632,8 nm, combinado com uma fonte de luz azul. Esse ensaio foi realizado no laboratório ENGEPOL, do Programa de Engenharia Química da COPPE - UFRJ.

**2.2.6 Determinação do Teor de Absorção de Óleo:** o objetivo desta medida é determinar a relação entre o PVC (Concentração de Pigmento em Volume) e o CPVC (Concentração Crítica de Pigmento em Volume) para todos os revestimentos formulados para esta tese. Assim, foi realizado o ensaio de absorção de óleo para o óxido de ferro micáceo (empregado na formulação de todos os nossos revestimentos) e para algumas argilas que foram escolhidas para pigmentar os revestimentos (bentonita cálcica BCaN, MMT-S e MMT-Se - esta foi a escolhida por ser a mais empregada na literatura).

O ensaio foi adaptado da norma ISO 787-5, em que o óleo de linhaça foi adicionado às argilas até o momento em que se formava o “ponto de rocambole”. Este acontece quando se atinge a absorção máxima de óleo possível, sem que o material se torne pastoso ou que esfarele. Neste trabalho, os índices de absorção do óleo foram apresentados por porcentagem de massa da argila. O “ponto de rocambole” está apresentado na Figura 28.



**Figura 28:** Ponto de “rocambole” durante ensaio de absorção de óleo de linhaça pelas argilas.

Observar o comportamento das argilas quando em contato com a água e com o solvente empregado nos revestimentos desse trabalho (xileno) também é uma etapa da caracterização das argilas. Esse ensaio é conhecido como Inchamento de Foster.

**2.2.7 Inchamento de Foster:** neste ensaio é possível quantificar o inchamento das argilas tanto em água, quanto em qualquer solvente, para posteriormente tentar entender o seu mecanismo de atuação quando adicionadas a revestimentos.

A metodologia foi adaptada de FOSTER (1953): i) foi pesado 1,0 g de argila; ii) em uma proveta, colocou-se 100 mL de solvente; iii) a argila foi lentamente adicionada à proveta; iv) após o término da adição, as suspensões foram agitadas à mão. A leitura do nível de argila ( $\text{mL.g}^{-1}$ ) foi feita após a decantação por 24 horas. O teste foi realizado também com xileno para avaliar o efeito do tratamento químico da argila na compatibilidade com o meio orgânico (resina epóxi novolac).

Após a caracterização do inchamento, a etapa seguinte do trabalho consistiu em avaliar se as argilas da Tabela 10 possuíam a capacidade de inibir a corrosão do aço carbono. Para isso, foram preparadas suspensões e extratos aquosos filtrados das MMTs selecionadas. O preparo e o comportamento das MMTs, quando em soluções aquosas, estão descritos a seguir.

## **2.3 Propriedades em Solução Aquosa**

**2.3.1 Preparo de suspensões e filtrados:** foram preparadas suspensões das argilas misturando-se 1, 5 ou 10% em peso de cada argila com solução de NaCl a 3,5% em peso. Os teores das suspensões foram escolhidos com base nos valores normalmente empregados na formulação de revestimentos na literatura (1 e 5% p/p - o teor de 10% p/p foi escolhido de maneira que fosse possível observar a atuação da MMT de maneira mais acentuada). Em uma etapa inicial, após o preparo, o pH e a condutividade das soluções foram monitorados até 96 horas, a fim de garantir que todas as espécies que pudessem ser extraídas de cada argila já estivessem em solução.

Observou-se que antes de 48 horas os valores desses parâmetros se encontravam estabilizados. Assim, adotou-se que as suspensões seriam empregadas após 48 horas de preparo. Essas foram utilizadas diretamente ou filtradas com papel de filtro de 3  $\mu\text{m}$  e bomba de vácuo.

**2.3.2 Tensão Superficial:** as tensões superficiais dos filtrados, obtidos a partir da mistura de 10% em peso de cada argila em água destilada, foram aferidas usando uma balança *Du Nouy*. O objetivo foi verificar indiretamente a solubilização de espécies provenientes das argilas pela comparação dos valores das tensões superficiais com a água destilada pura.

Os ensaios de Curvas de Polarização, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) do aço carbono e Perda de Massa, que foram todos realizados empregando os extratos aquosos das argilas a fim de avaliar o caráter inibidor de corrosão das mesmas, estão descritos a seguir.

**2.3.3 Curvas de Polarização:** curvas anódicas e catódicas foram obtidas em célula clássica de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um eletrodo de disco rotatório (EDR) de aço carbono 1020, com área de  $0,25 \text{ cm}^2$ , polido até a lixa de grana 600. O ensaio foi realizado com rotação do EDR igual a 100 rpm, somente para evitar que os efeitos de convecção natural interferissem na reprodutibilidade dos resultados. Foi utilizado um potenciostato da Autolab modelo PGSTAT302N, associado ao software Nova, versão 1.11, com controle potenciostático. A solução era composta por filtrados obtidos com 10% p/p de MMTs em solução de NaCl 3,5% p/p.

**2.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) nos Filtrados:** o objetivo foi avaliar se há mudanças no mecanismo reacional do aço em contato com os filtrados obtidos a partir das suspensões com 10% p/p das argilas MMT-S e BCaN em solução de NaCl 3,5% p/p, comparados com a solução de NaCl 3,5% p/p pura. As medidas foram realizadas com célula convencional de três eletrodos contendo uma grade de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de aço de disco rotatório (EDR) como eletrodo de trabalho.

O teste foi realizado com área exposta do metal igual a  $1 \text{ cm}^2$ , polido até a lixa de grana 600, com 10 mV de distúrbio senoidal pico a pico. As medidas foram realizadas em duplicata, também a 100 rpm. O equipamento empregado foi o Autolab PGSTAT302N, com controle potenciostático no potencial de corrosão ( $E_{\text{cor}}$ ) após 70 min de tempo de estabilização e varredura de frequência de 40 kHz-2,5 mHz com 50 pontos medidos. O software empregado foi o Nova, versão 1.11. Os resultados são apresentados em diagramas de Nyquist.

**2.3.5 Perda de Massa:** a taxa de corrosão do aço carbono 1020 foi medida de acordo com a Norma ASTM G1, para amostras em triplicata, que foram desengorduradas e jateadas ao metal branco com microesferas de vidro. O perfil de rugosidade foi de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Esse ensaio teve duração de sete dias, em condições de estagnação e restringindo o acesso do oxigênio, visando condições próximas de uma interface metal/revestimento. Foram utilizados filtrados obtidos a partir de misturas contendo 0, 1, 5 e 10% p/p de cada argila em solução de NaCl 3,5% p/p. Os resultados são expressos em  $\text{mm.ano}^{-1}$ , com barra de desvio médio.

**2.3.6 Comportamento Ácido-Base:** foi investigado para MMT-S, MMT-Se e BCaN. Foram preparadas suspensões e filtrados de 1 e 10% p/p em soluções de NaCl 3,5% p/p. Utilizando uma bureta, alíquotas de 50 mL de filtrados ou suspensões foram tituladas com HCl  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  para as titulações ácidas e NaOH  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  para as titulações básicas. As leituras de pH foram aferidas a cada 0,1 mL até meio mililitro (0,5 mL) de ácido ou base titulante, e após isso, os valores de pH foram aferidos a cada meio mililitro (0,5 mL) adicionado à suspensão ou ao filtrado, atentando sempre à verificação da calibração do pHmetro.

## REVESTIMENTOS

Após os resultados dos ensaios com os extratos aquosos e suspensões das argilas, optou-se por trabalhar com revestimentos pigmentados com uma MMT hidrofílica, uma hidrofóbica e uma organofilizada. A opção pela argila MMT-Se para essa etapa foi com base na literatura, onde a Cloisite 30B é bastante empregada, e a MMT-Se possui tratamento químico semelhante a essa.

**2.4 Formulação dos Revestimentos:** sete revestimentos foram gentilmente formulados pela AkzoNobel Internacional - Rio de Janeiro. As fórmulas e códigos para referência no texto são apresentados na Tabela 11.



**Tabela 11:** Composição dos revestimentos (% p/p) com as respectivas relações PVC/CPVC.

	<b>Mio</b>	<b>S1</b>	<b>S5</b>	<b>Se1</b>	<b>Se5</b>	<b>Ca1</b>	<b>Ca5</b>
Resina	35	35	35	35	35	35	35
<b>Mio</b>	<b>60</b>	<b>59</b>	<b>55</b>	<b>59</b>	<b>55</b>	<b>59</b>	<b>55</b>
Solvente	5	5	5	5	5	5	5
<b>MMT-S</b>	-	<b>1</b>	<b>5</b>	-	-	-	-
MMT-Se	-	-	-	<b>1</b>	<b>5</b>	-	-
<b>BCaN</b>	-	-	-	-	-	<b>1</b>	<b>5</b>
	100	100	100	100	100	100	100
<b>Comp. B</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>	<b>19,25</b>
PVC/CPVC*	0,69	0,67	0,64	0,71	0,76	0,69	0,67

\*PVC: concentração de pigmento em volume; CPVC: concentração crítica de pigmento em volume.

Um revestimento foi formulado sem argila, apenas com óxido de ferro micáceo (Mio) para ser usado como referência. O óxido de ferro micáceo é uma forma especial da hematita, possui estrutura lamelar, e é muito empregado comercialmente. Trata-se de um pigmento inerte com mecanismo de atuação exclusivamente por barreira.

Os outros revestimentos foram formulados com Mio e as argilas MMT-S, MMT-Se e BCaN separadamente, adicionadas em concentrações de 1 e 5% p/p. Os códigos adotados para referência no texto são: Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, respectivamente.

Utilizou-se uma resina epóxi novolac D.E.N. 431<sup>®</sup> (AkzoNobel Internacional) como veículo, catalisada por uma amina aromática policíclica. Durante a preparação, adicionou-se 5% p/p de xileno como solvente para facilitar a mistura dos componentes num misturador Netzsch ShearMaster, com 1000 rpm, durante 30 min.

As pequenas diferenças na relação PVC/CPVC apresentadas na Tabela 11 são devidas aos índices de absorção de óleo (de linhaça) das argilas, que não são iguais. Essas pequenas diferenças podem não ser tão importantes em aplicações industriais, mas serão consideradas na interpretação dos resultados obtidos nesse trabalho, pois estão diretamente relacionadas com as propriedades de barreira dos revestimentos. A finura de

moagem dos pigmentos nas tintas líquidas foi avaliada com um grindômetro de alta precisão Elcometer 2020, de acordo com ASTM D 1210.

**2.5 Preparação das Amostras Pintadas:** amostras pintadas e filmes livres dos revestimentos foram preparados com a aplicação de duas demãos cruzadas, respeitando o tempo de secagem entre as demãos. As amostras permaneceram no ambiente do laboratório durante 15 dias para a cura. Depois foram mantidas em dessecadores por pelo menos 60 dias antes do início dos testes.

Todas as amostras foram preparadas em paralelo com a mesma temperatura e umidade relativa, para evitar influência de fatores ambientais no comportamento das mesmas. As placas foram desengorduradas e jateadas com granalha de aço até o metal branco. Os revestimentos foram aplicados com trincha em placas de aço carbono 1020 de 10 cm x 15 cm x 0,5 cm. O perfil de rugosidade variou entre 80-120  $\mu\text{m}$ .

Os filmes livres de cada revestimento foram preparados com um extensor em folhas de Teflon<sup>®</sup>. Esses filmes foram empregados em medidas de absorção de água, permeabilidade ao vapor d'água e permeabilidade ao  $\text{H}^+$ . As espessuras dos revestimentos secos foram medidas em nove pontos diferentes de cada amostra com um medidor Elcometer 456. Os valores de espessura média com desvio padrão para cada tipo de amostra são exibidos junto com os resultados.

## **2.6 Caracterização dos revestimentos**

**2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho Associada a Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR:** os espectros gerados pelo FTIR podem ser obtidos de três modos: emissão, transmissão e reflexão. O uso de ATR (reflexão total atenuada) geralmente está relacionado com a obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio, como os filmes livres dos revestimentos. Entretanto, seu uso vem se disseminando, pois os espectros gerados por essa técnica são obtidos rapidamente em uma grande gama de amostras sem processos anteriores de preparação. As análises desse trabalho foram realizadas no equipamento Shimadzu IR-Affinity1, com filmes livres secos, na faixa de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química - UFRJ.

**2.6.2 Difração de Raio-X - DRX:** a estrutura cristalina das amostras de revestimentos sem e com as MMTs foi determinada por DRX em um equipamento Rigaku Ultima IV. Para determinação dos parâmetros nos filmes livres empregou-se uma velocidade de varredura reduzida de 0,2s/incremento, em um intervalo angular  $2\theta$  entre 2 e 15°, usando radiação Cu K $\alpha$  (1,54 angstroms). O ensaio foi realizado no LACES - Instituto de Química - UFRJ.

**2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV:** as análises foram feitas em amostras metalizadas com ouro. Foram analisadas as seções transversais dos revestimentos aplicados sobre o substrato metálico, com o microscópio Zeiss EVO Ma25, com distância de trabalho de 15 e 20 mm, e tensão de filamento de 20Kev.

**2.7 Absorção de Água:** a absorção de água foi medida por gravimetria, em triplicatas de filmes quadrados com aproximadamente 7,5 cm de lado. Três amostras de cada revestimento foram imersas em béqueres contendo 400 mL de água destilada. Os filmes foram retirados a cada 24 horas, secos com papel absorvente e pesados em uma balança analítica. Os resultados são apresentados em gráficos de ganho de peso relativo  $\left( \frac{P_t - P_i}{P_i} \right)$  versus tempo de teste, com a média das triplicatas e barras de desvio médio.

Pt é o peso do filme no tempo t e Pi é o peso inicial.

**2.8 Permeabilidade ao Vapor de Água:** este teste foi realizado seguindo a Norma ASTM E 96 com amostras em triplicata. As células de permeabilidade, que contêm água destilada no interior, foram tampadas com filmes de cada revestimento, colocadas em dessecadores contendo sílica-gel e pesadas em balança analítica a cada 24 horas, durante cerca de 50 dias. Os resultados são apresentados em gráficos de perda de massa, isto é, peso inicial da célula (Pi) menos peso da célula no tempo t (Pt), em função do tempo de teste, com a média dos três valores medidos e barras de desvio médio.

**2.9 Medidas de Aderência:** a aderência dos revestimentos aplicados em placas de aço foi medida pela técnica de *pull-off*, de acordo com a Norma ASTM D 4541 Método B. Pelo menos seis medições foram realizadas por amostra. Os valores médios e o desvio médio da resistência à tração (POTS) são apresentados em gráficos de barras. As medidas

de aderência foram feitas em amostras antes e após os ensaios de corrosão. Para as medidas realizadas antes dos ensaios de corrosão, as espessuras secas médias dos revestimentos foram de  $430 \pm 70 \mu\text{m}$ .

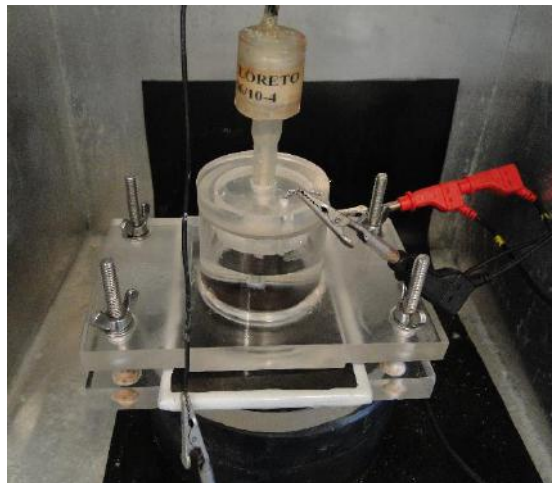
**2.10 Ensaios de Corrosão:** amostras pintadas em triplicata foram submetidas a três ensaios de corrosão: i) delaminação catódica de acordo com a Norma ASTM G8 durante um ano; ii) imersão em NaCl 3,5% p/p durante 300 dias e iii) névoa salina de acordo com a Norma ASTM B117 durante 5000 horas. A avaliação do desempenho nos ensaios de imersão e névoa salina foi feita com base na Norma ISO 4628 - partes 2, 3 e 8. As espessuras médias dos revestimentos, em cada um dos ensaios, estão apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12:** Medidas das espessuras secas das amostras revestidas empregadas nos ensaios de delaminação catódica, imersão e névoa salina.

Revestimento	Delaminação Catódica ( $\mu\text{m}$ )	Imersão ( $\mu\text{m}$ )	Névoa Salina ( $\mu\text{m}$ )
Mio	$505 \pm 53$	$442 \pm 27$	$490 \pm 9$
S1	$447 \pm 51$	$430 \pm 34$	$497 \pm 14$
S5	$484 \pm 21$	$472 \pm 40$	$485 \pm 23$
Se1	$468 \pm 7$	$430 \pm 34$	$491 \pm 16$
Se5	$468 \pm 12$	$451 \pm 53$	$484 \pm 21$
Ca1	$506 \pm 27$	$452 \pm 53$	$485 \pm 13$
Ca5	$512 \pm 43$	$466 \pm 45$	$495 \pm 14$

**2.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) de Placas Revestidas:** o processo de envelhecimento do aço revestido foi monitorado durante aproximadamente um ano de imersão em NaCl 3,5% p/p. As medidas foram realizadas com amostras em triplicata. A célula de impedância empregada está apresentada na Figura 29. A célula é composta de três eletrodos, sendo o contra eletrodo uma tela de platina, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e o aço revestido como eletrodo de trabalho. A área analisada média, aproximadamente,  $20 \text{ cm}^2$ . Foi utilizado o potenciostato da Autolab, modelo PGSTAT302N, com controle potenciostático, com perturbação senoidal de 20 mV pico à pico no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), após 70 minutos de estabilização,

usando uma faixa de frequências de 40 kHz à 2,5 mHz, com 50 pontos de medida. As medidas foram realizadas com amostras em triplicata após 8, 30, 60, 180, 210 e 300 dias de imersão em NaCl 3,5% p/p.



**Figura 29:** Célula de impedância eletroquímica empregada na monitoração da cinética de envelhecimento dos revestimentos.

Resultados representativos são mostrados em diagramas de Bode e de Nyquist. A cinética de envelhecimento dos revestimentos é avaliada pela variação da resistência e da capacitância em função do tempo de imersão. As resistências ( $R$ ) foram obtidas por extrapolação do arco capacitivo da região de alta frequência. As capacitâncias ( $C$ ) foram calculadas de acordo com  $C = (2\pi R f_{\text{máx}})^{-1}$  (WALTER, 1981), onde  $f_{\text{máx}}$  é a frequência característica do arco capacitivo. Desvios do comportamento ideal não foram considerados.

**2.12 Permeabilidade dos Filmes Livres ao íon  $H^+$ :** a permeabilidade a  $H^+$  foi medida em uma célula de acrílico, formada por dois compartimentos, separados por um filme livre de revestimento. Essa célula está apresentada na Figura 30. Um compartimento foi preenchido com água bi-distilada e o outro com  $HCl\ 10^{-1}\ mol.L^{-1}$ . A diminuição do pH no compartimento da água foi monitorada, em função do tempo de teste, com um eletrodo de vidro Mettler Toledo Pro-ISM-IP67 e medidor de pH Mettler Toledo Seven 2G0. Os resultados foram obtidos para amostras em duplicata.



**Figura 30:** Célula utilizada para medidas de permeabilidade do íon  $H^+$  através do filme livre do revestimento.

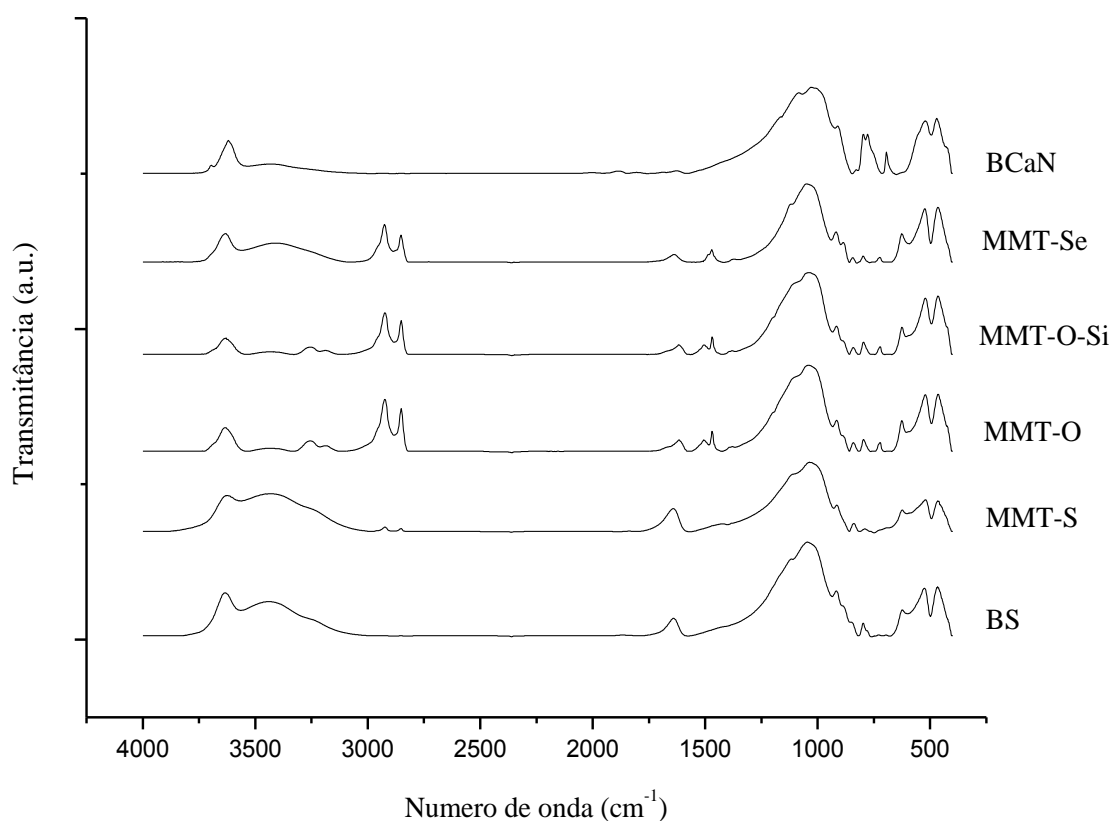
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados e as discussões que contribuem para a aplicação de MMTs como pigmentos em revestimentos anticorrosivos.

#### 3.1 Caracterização das argilas

##### 3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

Iniciando a etapa de caracterização das argilas, foi realizado o ensaio de FTIR. Os espectros obtidos para as seis argilas avaliadas nessa tese estão apresentados na Figura 31.



**Figura 31:** Espectroscopia de infravermelho das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN.

As bandas características dos grupamentos presentes nas MMTs estão apresentadas na Tabela 13, destacadas em negrito. As demais bandas apareceram em função de outros grupamentos presentes nas MMTs, devido à alterações como deformações, estiramento e torção dos grupamentos característicos, ou devido a algum tratamento empregado (WU

*et al.*, 2012; LONG *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2010; DJOMGOUE e NJOPWOUO, 2013; BAGHERZADEH e MOUSAVINEJAD, 2012; HANG *et al.*, 2007; HEIDARIAN *et al.*, 2010; OLAD e RASHIDZADEH, 2008).

**Tabela 13:** Bandas características dos espectros de FTIR obtidos para as argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN.

<b>Bandas</b>	<b>Compostos</b>
<b>464</b>	<b>Mg-O</b>
<b>530</b>	<b>Al-O</b>
<b>1040</b>	<b>Si-O</b>
624	Deformação Si-O
791	Estiramento Si-O
846	Deformação Al-Mg-OH
918	Deformação Al-Al-OH
1460	Estiramento N-H / Torção CH <sub>2</sub>
1635	H ligado à água / Deformação OH da água
2846	Estiramento C-H
2930	Estiramento C-H
3264	N-H secundárias
3637	Estiramento OH (Al-OH)

Os três grupamentos característicos das MMTs (Mg-O, Al-O e Si-O - 464, 530 e 1040 cm<sup>-1</sup>) apareceram em todas as amostras. Na BCaN é possível observar uma banda em 690 cm<sup>-1</sup> indicando a presença de estiramento estrutural do grupamento hidroxila na mesma.

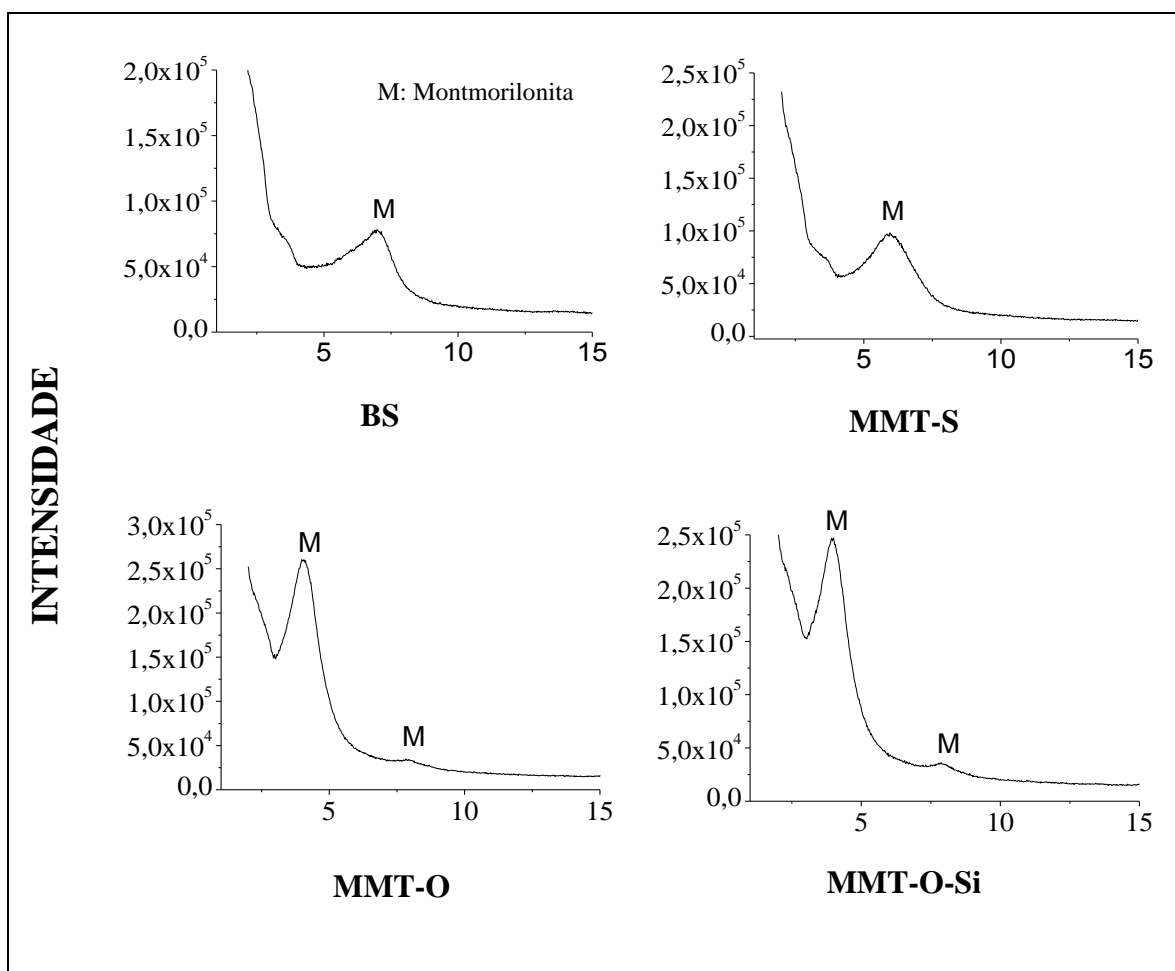
O aparecimento de aminas (N-H) é observado nos espectros de todas as argilas organofilizadas, o que pode ser justificado pela presença de nitrogênio em todos os tratamentos empregados (metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio e octadecilamina). Nessas também é observado o estiramento das ligações C-H. Provavelmente, devido ao tratamento, alterações estruturais foram causadas nessas MMTs, ocasionando tal estiramento. As argilas organofilizadas com octadecilamina apresentaram o surgimento de amidas secundárias em sua estrutura.

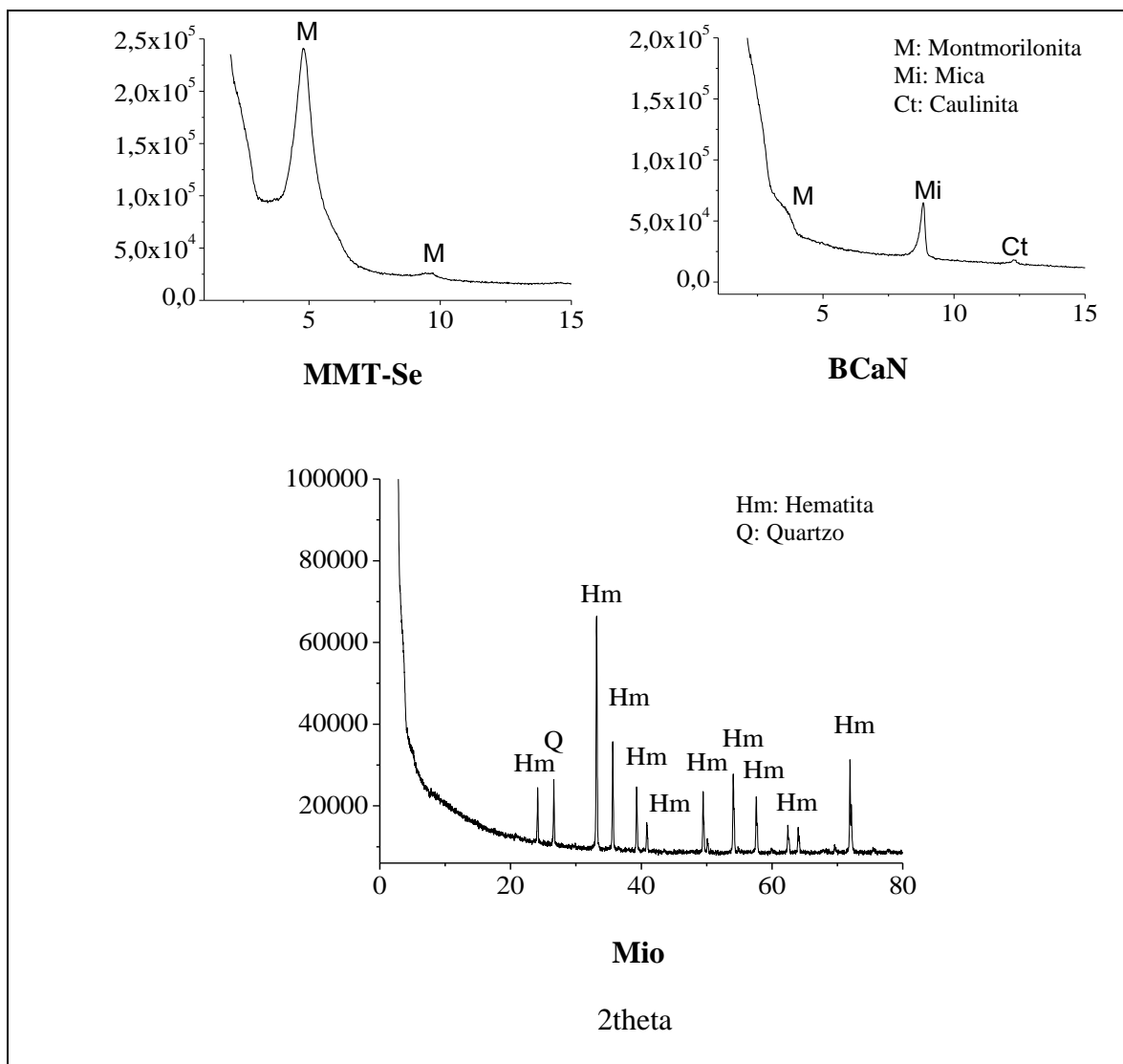


A banda de 1635 apareceu em todas as argilas, exceto para a bentonita cálcica. Como essa banda está ligada à umidade presente na amostra, a BCaN possuindo característica hidrofóbica, pode justificar essa ausência.

### 3.1.2 Difração de Raio-X - DRX

A difração de Raios-X foi utilizada para a caracterização das seis argilas estudadas nesta tese e do óxido de ferro micáceo (Mio) empregado na formulação dos revestimentos. Os picos característicos das MMTs se encontram-se na região de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $10^\circ$ . Nos difratogramas obtidos, a identificação dos picos ( $d_{001}$  - calculada a partir da Lei de Bragg – Equação 1, em Angstroms) para as argilas estão apresentados na Figura 32. As distâncias basais das argilas estão apresentadas na Tabela 14.





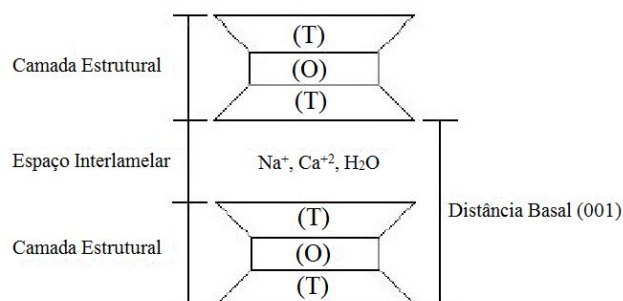
**Figura 32:** DRX das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN, e do óxido de ferro micáceo (Mio) empregado na formulação dos revestimentos.

**Tabela 14:** Distância basal (em Å) das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN.

Argila	BS	MMT-S	MMT-O	MMT-O-Si	MMT-Se	BCaN
<b>Primeiro Pico</b>	12,94	14,03	21,81	22,10	21,83	23,9
<b>Segundo Pico</b>			11,20	11,20	9,31	

Nos difratogramas das argilas na Figura 32 e na Tabela 14, são observados picos de difração característicos das MMTs sódicas, apresentando distâncias basais com valores próximos: 12,94 Å para a BS e 14,03 Å para a MMT-S. As MMT-O, MMT-O-Si e MMT-

Se apresentaram distância basal do primeiro pico de 21,81 Å, 22,10 Å e 21,83 Å, respectivamente. A representação do conceito de distância basal nas esmectitas (grupo das MMTs), para melhor compreensão da discussão dos resultados, é apresentada na Figura 33.



**Figura 33:** Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectitas, onde T: camada tetraédrica de silício e O: camada octaédrica de alumínio (PEREIRA, 2008).

A espessura de uma lamela de MMT é aproximadamente 9,6 Å. Isso significa que a presença de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e os compostos químicos dos tratamentos aos quais a MMT foi submetida para sua organofilização e transformação em MMT-O, MMT-O-Si e MMT-Se, ocasionou o aumento da distância entre as suas lamelas (CHANG *et al.*, 2006; HANG *et al.*, 2007; MALIN *et al.*, 2013; GHAZI *et al.*, 2015).

No caso dessas argilas organofilizadas, em função do deslocamento do primeiro pico característico das MMTs para valores menores de  $2\theta$ , é observado um claro aumento da distância interlamelar em relação às MMTs sódicas. Acredita-se, assim, que os compostos empregados durante o tratamento químico encontram-se no espaço interlamelar das MMTs, aumentando seu tamanho. A intensidade dos picos das argilas organofilizadas aumentou de, aproximadamente, cem mil para duzentos e cinquenta mil nos três casos estudados. Isso é coerente com relatos da literatura (BRINDLEY e BROWN, 1980; CHANG *et al.*, 2006; HANG *et al.*, 2007; MALIN *et al.*, 2013; GHAZI *et al.*, 2015).

Além dessas alterações, os tratamentos de organofilização levaram ao surgimento de um segundo pico, de pequena intensidade, também característico de alguns tipos de bentonitas/MMTs que apresentam um primeiro pico muito maior. Esses pequenos picos, na realidade, são considerados como continuação do primeiro durante a etapa de identificação dos picos da MMT no difratograma (BRINDLEY e BROWN, 1980).

A bentonita cálcica apresentou um pico de baixa intensidade correspondente a MMT. Isso pode ser um **indicativo** do baixo teor desse argilomineral na amostra. Pensando nisso, foi realizado um ensaio para determinação do teor de MMTs nas duas bentonitas empregadas nesse trabalho.

A BS e BCaN foram submetidas ao ensaio empregando um equipamento de TGA/DSC para determinação do teor do argilomineral MMT. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15:** teor de MMTs das argilas bentonitas BS e BCaN (% da composição).

Argila	BS	BCaN
Teor (% da composição)	78	$10 \leq \text{teor} \leq 24$

O teor de MMT presente na BS se encontra dentro do esperado para as bentonitas (entre 60 e 90% de sua composição), enquanto o valor obtido para a BCaN foi pequeno.

*Apesar do baixo teor de MMTs na bentonita BCaN, muito inferior ao que encontramos na literatura para bentonitas, essa argila continuou a ser avaliada nesta tese. Realizamos todas as análises justamente com as outras MMTs, inclusive para a formulação dos revestimentos. Quando enviamos as argilas para pigmentação das tintas, havíamos em mão o resultado de FTIR, onde as bandas típicas das MMTs estavam presentes na BCaN. A continuação da pesquisa com essa argila se deu primeiramente pela BCaN ser comercializada no país como bentonita cálcica (empresa Reminas), e em segundo lugar, o seu preço de mercado é até quase quatrocentas vezes inferior às demais argilas estudadas, de modo que se algum benefício real fosse observado pela sua adição, seria bastante interessante por diversos pontos de vista.*

Picos de mica (Mi) e caulinta (Ct) foram identificados na BCaN - para o nosso trabalho, tanto a mica quanto a caulinita são tidos como minerais contaminantes da amostra. A presença de outros minerais/argilominerais era esperada em função da BCaN ser uma argila natural, não possuindo nenhum tipo de beneficiamento para eliminação dos outros compostos presentes.

Quando analisamos o DRX do Mio (óxido de ferro também com estrutura lamelar) empregado nesse trabalho, observamos o aparecimento somente de picos da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sem contaminantes de outros óxidos do ferro, e de um pico referente à presença de quartzo na amostra. A hematita é o segundo óxido de ferro mais encontrado na

natureza, sendo comum em solos e rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas (PEREIRA, 2010).

**3.1.3 Fisissorção de Nitrogênio - Método de BET:** a área específica das argilas foi determinada por fisissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16:** Áreas superficiais obtidas pelo método BET para as argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN.

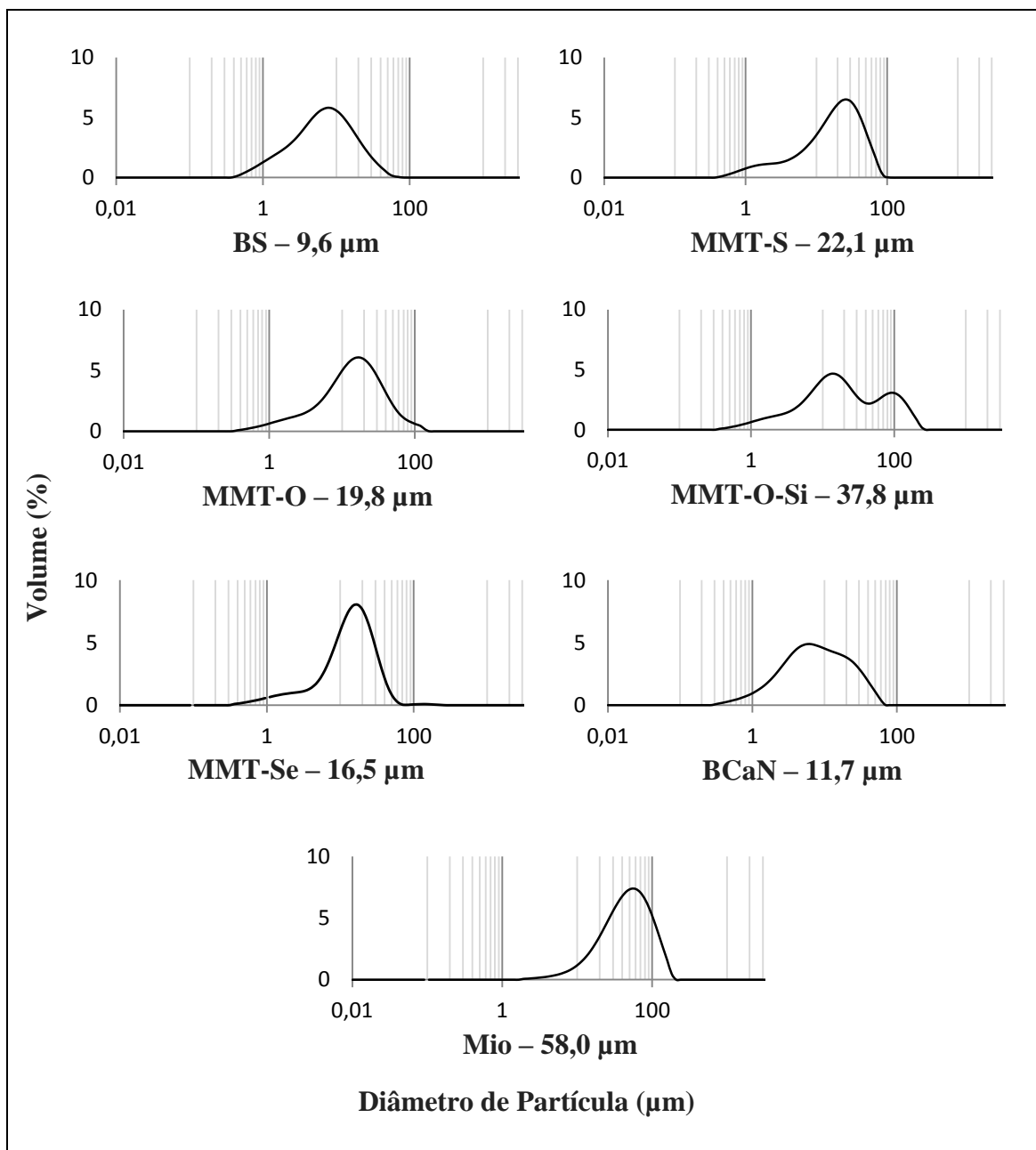
Argila	BS	MMT-S	MMT-O	MMT-O-Si	MMT-Se	BCaN
<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	7,72	4,30	1,71	6,27	8,97	3,08

Os valores das áreas superficiais obtidas foram muito baixos para todas as argilas. O aparelho ASAP 2020 é um dos mais comumente empregados para a análise de área superficial. Porém, segundo informação presente no seu manual, o limite de detecção é a partir de 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> da área total de superfície empregando N<sub>2</sub> como gás adsorvente. Ou seja, o equipamento não possui sensibilidade para determinar com precisão áreas menores que 10m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Dessa maneira, as áreas de todas as argilas analisadas devem ser consideradas iguais. As limitações do aparelho não permitem distinguir as possíveis diferenças reais entre as áreas das argilas.

Para áreas muito pequenas, como no caso dos materiais desse trabalho, análises com o aparelho ASAP 2020 podem ser realizadas empregando o gás raro criptônio (Kr), mas o seu custo é elevadíssimo, o que inviabilizou a análise.

### 3.1.4 Distribuição de Tamanho de Partícula

A distribuição dos tamanhos de partícula para as MMTs desse trabalho e seus diâmetros médios estão apresentados na Figura 34.



**Figura 34:** Distribuição de tamanho de partícula e diâmetro médio das argilas BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN, e do Mio.

Na Figura 34, observamos que os diâmetros médios das argilas não parecem ter relação com os tratamentos de organofilização empregados. As distâncias basais observadas por DRX mostram que a organofilização aumentou a distância basal em relação à MMT-S, porém isso não parece ter nenhuma influência no diâmetro médio dessas: a MMT-S possui diâmetro médio de 22,1 μm, enquanto a MMT-O e MMT-Se possuem 19,8 μm e 16,5 μm, respectivamente. As duas bentonitas apresentam valores próximos, 9,6 μm para BS e 11,7 μm para a BCaN.

Na etapa de formulação dos revestimentos, as argilas com octadecilamina foram excluídas - elas apresentam toxidez. As argilas MMT-S, MMT-Se e BCaN foram empregadas na formulação das tintas. Dentre elas, observa-se que a BCaN é a que apresenta distribuição de tamanho de partículas mais ampla.

É intuitivo deduzir que as propriedades de barreira dos revestimentos sejam influenciadas pela finura de moagem dos mesmos, e o tamanho das partículas presentes nas tintas interfira diretamente nisso.

O Mio, que apresentou diâmetro maior que o dobro das argilas MMT-S, MMT-Se e BCaN, está presente em todas as formulações. Os valores dos diâmetros médios das argilas serão empregados para interpretação e justificativa de algumas prováveis diferenças nas propriedades de barreira dos revestimentos.

### 3.1.5 Determinação do Teor de Absorção de Óleo

O índice de absorção de óleo é utilizado para cálculo da razão PVC/CPVC que define a propriedade de barreira dos revestimentos. Dessa maneira, foi realizado o ensaio de absorção de óleo para as argilas empregadas nas formulações das tintas, além do óxido de ferro micáceo, a fim de considerar essa propriedade na interpretação dos resultados de desempenho dos revestimentos.

Os índices de absorção (% p/p) obtidos estão apresentados na Tabela 17, como a média de duplicatas e desvio médio.

**Tabela 17:** Índice de absorção do óleo de linhaça para MMT-S, MMT-Se, BCaN e Mio.

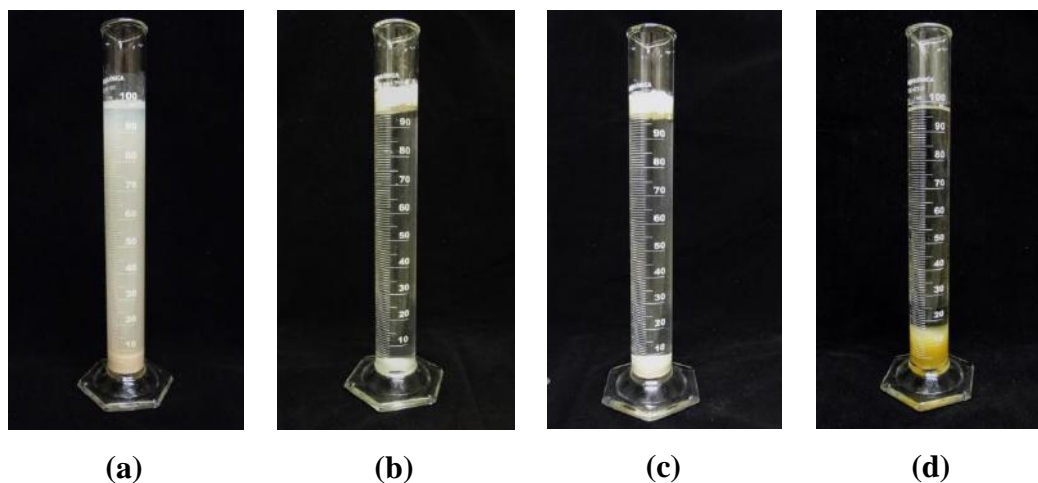
Material	MMT-S	MMT-Se	BCaN	Mio
Índice (% p/p)	27,5 ± 0,8	52,4 ± 3,1	30,5 ± 2,0	23,7 ± 3,7

A MMT-Se é organofilizada com sebo de amônio, o que a deixa com características hidrofóbicas, justificando o maior teor de absorção.

### 3.1.6 Inchamento de Foster

O ensaio de Inchamento de Foster, cujos resultados são mostrados na Figura 35 e na Tabela 18, foi realizado para quantificar o inchamento das seis argilas deste trabalho. Elas foram submetidas ao inchamento em água e em xileno. O grau de inchamento foi

determinado considerando apenas o volume do decantado nas provetas. A influência das partículas em suspensão ou dos sobrenadantes não foi contabilizada.



**Figura 35:** Aspecto visual das provetas durante o Inchamento de Foster; (a) Inchamento em água com turbidez, (b) Inchamento em água sem turbidez, (c) Inchamento em água sem turbidez com separação de fases e (d) Inchamento em xileno.

**Tabela 18:** Inchamento de Foster ( $\text{mL.g}^{-1}$ ) das argilas em água e xileno.

Argila	Inchamento em água ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	Inchamento em xileno ( $\text{mL.g}^{-1}$ )
BS	10	5
MMT-S	6	2
MMT-O	0	13
MMT-O-Si	0	14
MMT-Se	4	6
BCaN	1	1,5

Colunas de líquido turvo foram observadas nas provetas com BS, BCaN e MMT-S em água e podem ser devidas às frações finas ou coloidais que permanecem em suspensão (Figura 35a). Um comportamento diferente é observado para as argilas tratadas quimicamente: MMT-O, MMT-Si-O e MMT-Se. Nelas, o fluido é transparente entre o decantado e o sobrenadante (Figura 35b). O sobrenadante em água, observado somente para as argilas tratadas, pode ser devido à separação de substância imiscível utilizada para a modificação química.



O fato de a água ser capaz de extrair/separar fases das argilas tratadas é um aspecto importante a ser considerado no caso de usá-las como pigmentos em revestimentos anticorrosivos. Quando eles forem permeados ou estiverem encharcados com o eletrólito, os efeitos desses extratos sobre a corrosão do aço e a aderência dos revestimentos devem ser conhecidos.

De acordo com a Tabela 18, observa-se que BCaN tem inchamento insignificante em água,  $1 \text{ mL.g}^{-1}$ . Em contraste, BS e MMT-S incharam de maneira mais expressiva em água,  $6 \text{ mL.g}^{-1}$  e  $10 \text{ mL.g}^{-1}$ , coerente com o seu caráter sódico. Dentre as argilas organofilizadas, apenas a MMT-Se inchou significativamente em água,  $4 \text{ mL.g}^{-1}$  (Figura 35c).

Em xileno, a presença de sobrenadantes não é observada para nenhuma argila (Figura 35d). Para MMT-O e MMT-O-Si, o maior inchamento em xileno, em comparação com a água, sugere eficiência dos tratamentos químicos de organofilização. A MMT-Se mostrou o menor inchamento dentre as argilas tratadas, com valores de inchamento próximos em água e em xileno. BCaN, BS e MMT-S decantaram nas provetas. BCaN e MMT-S tiveram os menores inchamentos,  $1,5 \text{ mL.g}^{-1}$  e  $2 \text{ mL.g}^{-1}$ , respectivamente. Isso sugere que elas dificilmente admitem a entrada de xileno em seus espaços interlamelares. Assim, não há evidências que a esfoliação dessas duas argilas possa ocorrer facilmente na matriz polimérica.

Os resultados do inchamento são importantes para estabelecer relação com a absorção de água e a permeabilidade dos revestimentos pigmentados com as MMTs. Seria melhor usar como pigmento uma MMT que absorve água (MMT sódica ou policatiônica) ou uma MMT que não absorve água (MMT cálcica)? Se por um lado, as MMTs que incham devem estimular a entrada de água no revestimento, e isso, a princípio não é bom. Por outro lado, a água que entra no revestimento não deve chegar ao substrato metálico porque ficaria retida nos espaços interlamelares das mesmas. Isso implicaria em aumento de volume onde houver pigmentação na película de revestimento. Esse volume extra poderia acarretar estresse ou poderia preencher os espaços vazios, *voids*, nas interfaces matriz polimérica/pigmento.

Assim sendo, o efeito do inchamento sobre as propriedades de barreira de revestimentos anticorrosivos merece ser analisado de forma criteriosa, pois pode apresentar efeitos antagônicos no desempenho dos mesmos.

### 3.2 Perspectivas de Inibição Ativa da Corrosão: Ensaios Eletroquímicos com Extratos Aquosos e Suspensões das Argilas

As perspectivas da inibição ativa da corrosão por MMTs são investigadas com filtrados e suspensões. Os resultados obtidos podem estar relacionados ao desempenho dos revestimentos contendo MMTs, após esses serem permeado pelo meio corrosivo, quando houver grande comprometimento das suas propriedades de barreira. Os filtrados podem conter substâncias lixiviadas das MMTs e também partículas das mesmas menores que 3 micrômetros (*mesh* do filtro) que não foram retidas pela torta durante o processo de filtração de suspensões.

O pH dos filtrados de cada argila preparados a partir de suspensões com 1, 5 ou 10% p/p das MMTs em solução de NaCl 3,5% p/p, assim como da solução de NaCl 3,5% p/p, estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19:** pH dos filtrados preparados com 1, 5 e 10% p/p em solução NaCl 3,5% p/p, e do NaCl 3,5% p/p puro.

<b>Argila</b>	<b>1%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>
<b>BCaN</b>	6,9	6,6	6,5
<b>BS</b>	7,3	7,6	7,5
<b>MMT-S</b>	7,5	7,5	7,4
<b>MMT-O</b>	5,6	5,2	5,0
<b>MMT-Se</b>	7,0	7,4	7,0
<b>MMT-O-Si</b>	5,7	5,2	5,3
<b>NaCl 3,5%</b>	6,21	6,13	6,07

Os filtrados contendo MMT-O e MMT-O-Si mostraram valores de pH ácido entre 5,0 e 5,7. Assim sendo, se por um lado os tratamentos químicos propõem o aumento da compatibilidade das MMTs com os veículos de tintas orgânicas, por outro lado, as consequências da corrosão no substrato metálico não são conhecidas, quando o revestimento pigmentado com essas argilas for permeado pelo meio aquoso.

Os outros filtrados apresentaram valores de pH próximos da neutralidade, todos com valores maiores que a solução de NaCl 3,5% p/p. Isso pode ser justificado pela troca catiônica  $\text{Na}^+ / \text{H}^+$  devido ao inchamento dessas MMTs em água, e também pela atuação dos grupamentos químicos básicos presentes nas bordas das lamelas das MMTs. De certa

maneira, também pode ser considerada a dissolução da matriz sólida resultando em espécies de alumínio hidrolisadas, sílica e seus produtos - aluminossilicatos hidratados, devido a interações entre a solução e a superfície das argilas (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

Não há influência conclusiva do teor de argila no pH, nem mesmo para MMT-O ou MMT-O-Si. Uma explicação possível é que a concentração das espécies solúveis nos filtrados pode ser limitada ao produto de solubilidade dessas espécies que, já pode ter sido alcançado com a mistura de 1% p/p em água, não dependendo da quantidade de sólidos adicionados após.

### 3.2.1 Tensão Superficial

A fim de comprovar a existência de produtos lixiviados das argilas presentes nos extratos aquosos das mesmas, foram realizadas medidas de tensão superficial dos filtrados obtidos com 10% p/p das argilas em água destilada. Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20:** Tensões superficiais dos filtrados obtidos com 10% p/p das MMTs em água destilada ( $\text{din.cm}^{-1}$ ), a  $21^\circ\text{C}$ .

Argila	Tensão superficial ( $\text{din.cm}^{-1}$ )
BS	$60,1 \pm 0,3$
MMT-S	$62,1 \pm 0,3$
MMT-O	$56,6 \pm 0,8$
MMT-O-Si	$60,6 \pm 0,2$
MMT-Se	$61,4 \pm 0,1$
BCaN	$61,1 \pm 0,3$
Água	$72,6 \pm 0,4$

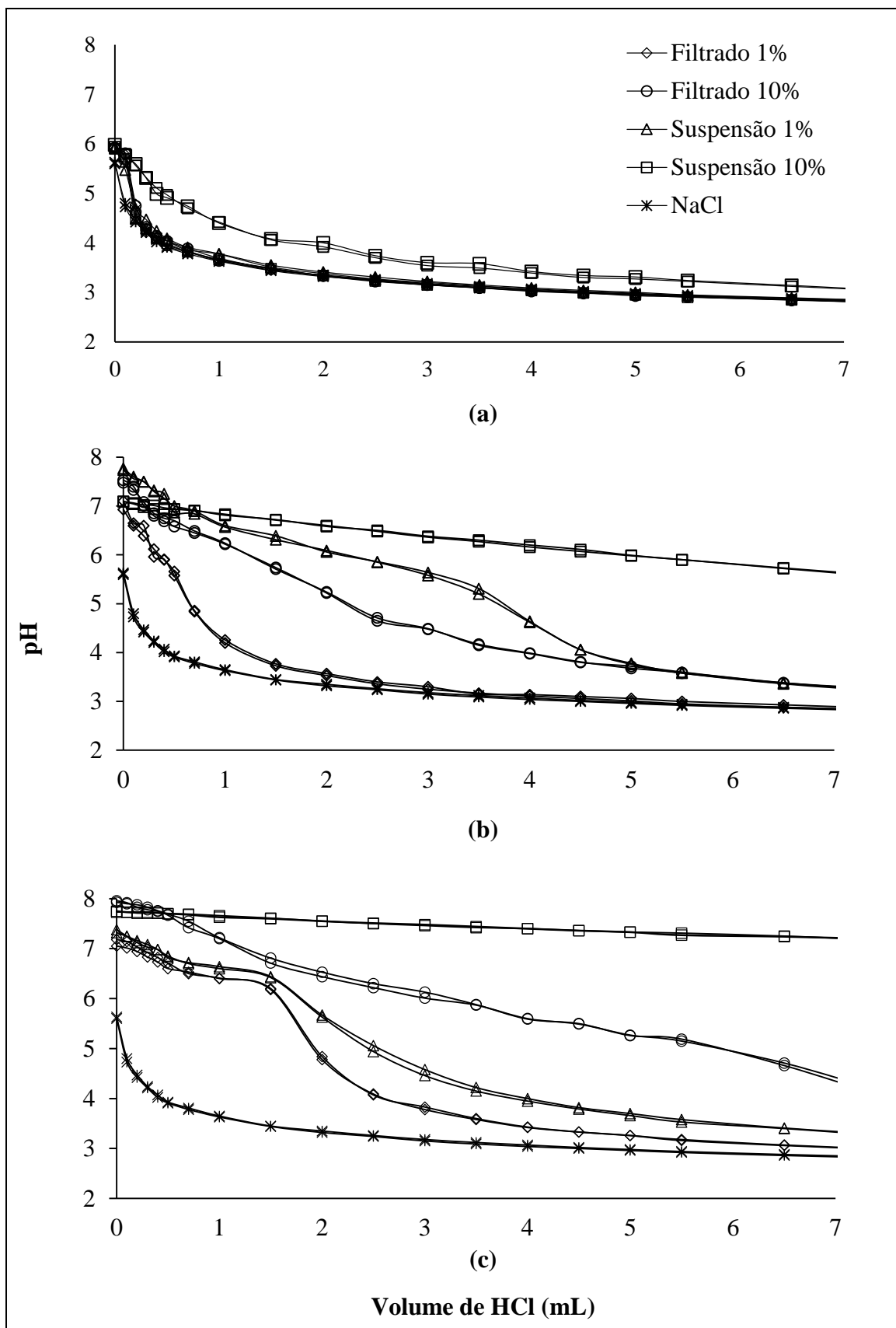
Todos os filtrados apresentaram tensões superficiais inferiores à água pura em pelo menos  $10 \text{ din.cm}^{-1}$ , revelando que os extratos de MMTs têm ação de surfactante e sugerindo que a lixiviação de componentes das MMTs realmente aconteça. Mesmo com as diferenças na composição das argilas, as tensões superficiais permaneceram quase iguais em todos os casos, sugerindo que as mesmas espécies foram solubilizadas. A única exceção é o MMT-O, que revelou um maior efeito tensoativo.

Perante resultados que envolvem o fato do pH do meio variar em contato com as MMTs (comparando-as com a solução de NaCl 3,5% p/p), a lixiviação/solubilização de componentes das MMTs, além de inchamento e separação de fases discutidos na Figura 35, fomos impulsionados a investigar as propriedades anticorrosivas desses filtrados e realizar uma caracterização mais detalhada do comportamento ácido-base das argilas em contato com a solução de NaCl 3,5% p/p.

### **3.2.2 Comportamento Ácido-Base**

O emprego de MMTs em revestimentos se torna ainda mais interessante caso elas realmente possam oferecer algum controle de pH. Assim, se procedeu a investigação sobre o comportamento ácido-base das MMTs e, numa etapa posterior, a avaliação de sua atuação no controle de pH quando adicionadas aos revestimentos. A investigação foi feita com as três argilas: BCaN, MMT-S e MMT-Se, que devido às suas diferenças de custo e às diferenças nas características de hidrofilicidade, foram as argilas escolhidas para pigmentar os revestimentos desta tese.

O comportamento ácido-base dos extratos das argilas foi avaliado por titulações ácidas e alcalinas de alíquotas obtidas a partir de filtrados e suspensões a 1 e 10% p/p em solução NaCl 3,5% p/p. As variações de pH em função dos volumes de ácido, HCl  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, adicionados aos filtrados e suspensões de BCaN, MMT-S e MMT-Se são mostradas na Figura 36. As titulações foram realizadas em duplicata para cada condição.



**Figura 36:** Titulação com HCl  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  de filtrados e suspensões de (a) BCaN, (b) MMT-Se e (c) MMT-S, com amostras em duplicata.

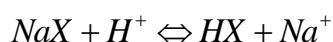
Para BCaN, Figura 36(a), observa-se que a suspensão a 10% p/p apresenta comportamento mais diferenciado em comparação às demais amostras tituladas, mostrando uma cinética mais lenta de queda no valor do pH. As suspensões a 10% p/p têm sempre os valores de pH mais elevados para o mesmo volume de HCl adicionado, em comparação com as suspensões a 1% p/p e filtrados. Esse efeito é melhor visto para a MMT-Se, Figura 36(b), e ainda mais importante para a MMT-S, Figura 36(c). A tendência geral é que o retardo na diminuição de pH siga a seguinte ordem:

**Suspensões 10% > Suspensões 1% > Filtrado 10% > Filtrado 1% > NaCl 3,5%**

O comportamento diferente entre filtrados e suspensões pode ser atribuído a diferentes mecanismos. Nos filtrados, o comportamento é controlado por dispersão a nível molecular, enquanto nas suspensões o fenômeno é principalmente devido à interface sólido-líquido.

Para a MMT-Se e MMT-S, o motivo do pH inicial estar na faixa 7-8 pode ser explicado pela adsorção de  $H^+$  nas lamelas negativamente carregadas dessas MMTs, e pelos íons  $H^+$  presentes na solução que foram trocados com alguns dos cátions interlamelares, consumindo os íons  $H^+$  da solução (FIL *et al.*, 2014).

A contribuição da troca catiônica, de acordo com a reação de equilíbrio apresentada abaixo, para o comportamento discutido na Figura 36 é mais importante quanto maior for o caráter sódico da argila. De acordo com os resultados do Inchamento de Foster, o caráter sódico é mais forte para a MMT-S, seguida da MMT-Se e BCaN, justificando a diminuição do poder de controle do pH.

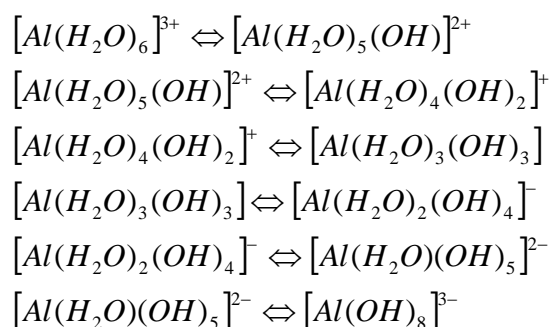


Além disso, o controle do pH pode depender do aumento da porosidade devido ao inchamento, fornecendo mais locais para a troca de cátions. Juntamente com a troca catiônica, esse argumento poderia de alguma forma justificar as diferenças entre BCaN e MMTs, que possuem caracteres sódicos distintos.

Entre os extratos das três argilas estudadas, a MMT-S apresentou a cinética mais lenta da diminuição do pH durante a titulação ácida. Os filtrados de MMT-S, mesmo aquele obtido com apenas 1% p/p da argila, exibiram um efeito tampão na região de pH entre 6,2 a 6,8. As diferentes respostas da diminuição de pH durante as titulações podem

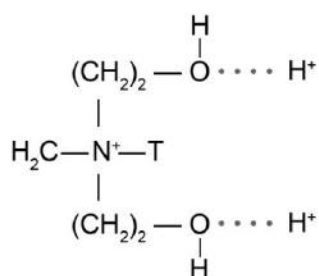
ser explicadas pela troca catiônica do  $\text{Na}^+$  com  $\text{H}^+$ , e por reações químicas dos grupos Al-OH e Si-OH das bordas das lamelas, que são dependentes do próprio pH e da força iônica (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

A região onde foi encontrado o efeito tampão para os filtrados com 1 e 10% p/p de MMT-S é a mesma onde encontram-se os pKas da hidrólise de compostos de alumínio apresentados abaixo (MARTIN, 1991):



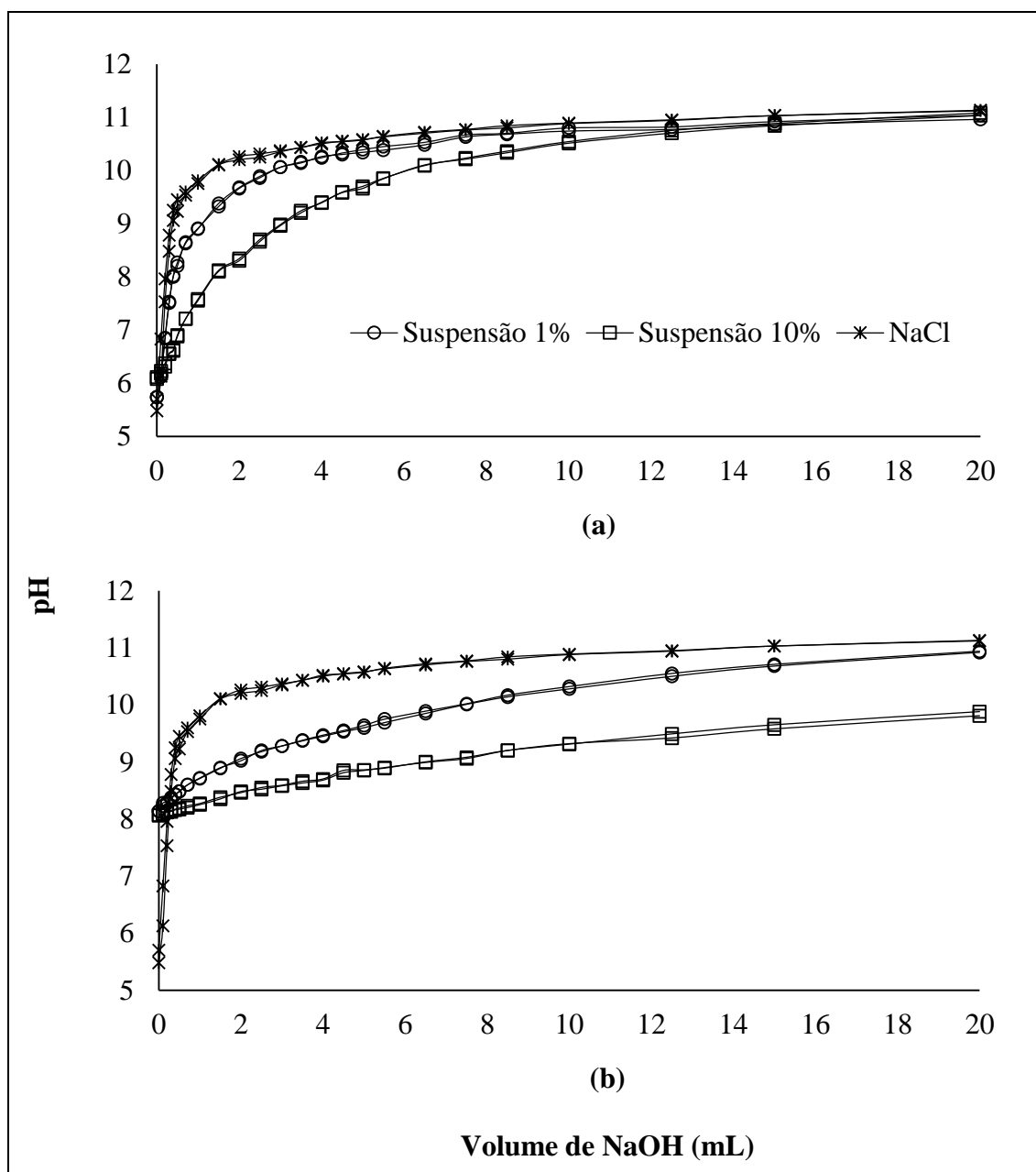
Assim sendo, o equilíbrio entre esses vários compostos de Al solubilizados, em uma faixa de pH tão estreita, pode ser responsável pela ação tampão detectada na Figura 36(c) para os filtrados. Também é possível a participação de compostos contendo silício na cinética da variação do pH, como citado em outras fontes (BOURG *et al.*, 2007).

A diferença no comportamento ácido-base entre MMT-Se e o MMT-S pode ser atribuída ao tratamento químico que trocou a  $\text{Na}^+$  do espaço interlamelar pelo HTMDA. Este tratamento químico não inibe completamente o efeito tampão na MMT-Se, provavelmente porque a substituição ocorreu apenas parcialmente, mas também porque o HTMDA pode se ligar a dois  $\text{H}^+$  como visualizado na Figura 37.



**Figura 37:** Molécula do metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio captando  $\text{H}^+$  a partir de solução aquosa. T  $\approx$  65%  $\text{C}_{18}$ , 30%  $\text{C}_{16}$  e 5%  $\text{C}_{14}$ .

Além das titulações ácidas, também foram realizadas titulações alcalinas com NaOH  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. As variações de pH em função dos volumes de NaOH adicionados em suspensões de BCaN e MMT-S são mostradas na Figura 38. As titulações foram realizadas em duplicata somente para suspensões de BCaN e MMT-S.



**Figura 38:** Titulação com NaOH  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de suspensões de (a) BCaN e (b) MMT-S, com amostras em duplicata.

Nas titulações alcalinas, tal como nas titulações ácidas, verificou-se que as argilas impedem ou retardam as variações de pH do meio. Na faixa de pH avaliada, nenhum



efeito tampão foi encontrado para as suspensões, no entanto, um aumento mais lento de pH foi observado para suspensões de MMT-S (Figura 38b) do que para BCaN (Figura 38a).

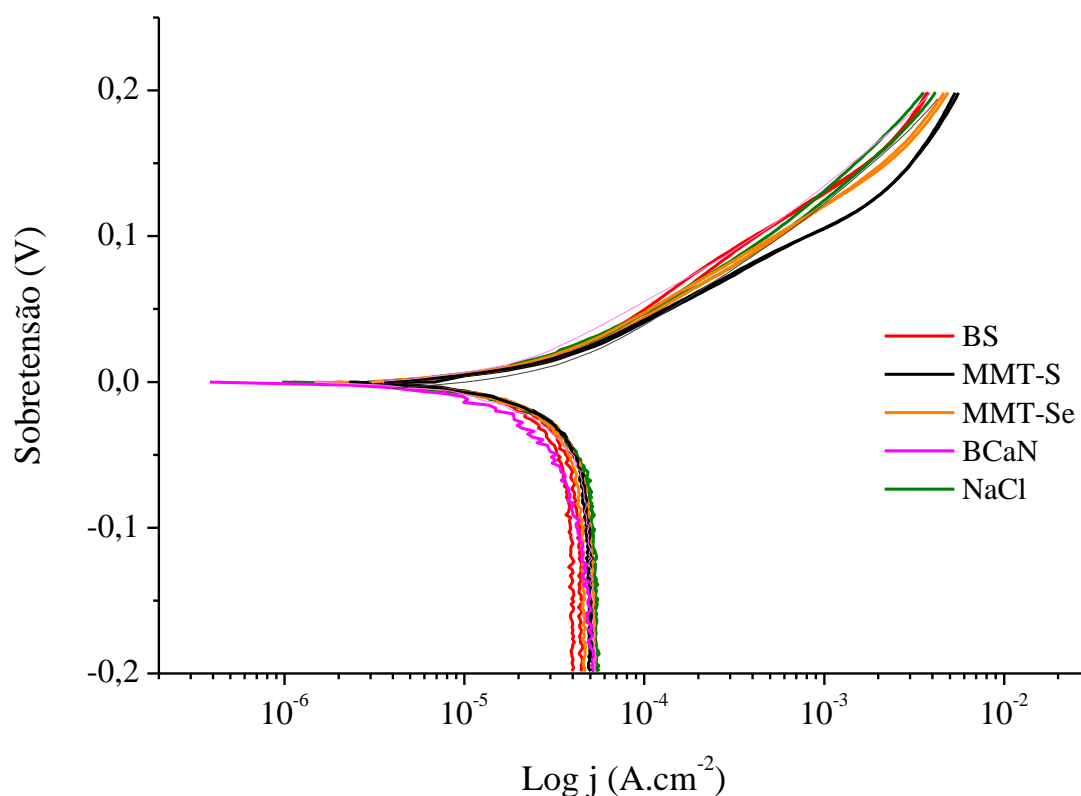
Na faixa de pH alcalino, a troca catiônica é menos importante, mas a hidratação que ocorre com MMT-S, parece facilitar as reações de desprotonação que podem ocorrer nos sítios anfóteros de Al-OH e Si-OH presentes nas bordas das lamelas (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004). Esta última possibilidade pode ser comum a ambas as argilas, mas ocorrendo sozinha, justifica o menor controle de pH observado para soluções/suspensões de BCaN.

A propriedade de MMTs hidrofílicas em controlar o pH sugere aplicação anticorrosiva muito interessante para meios ácidos ou mesmo para controlar a alcalinidade gerada por reações catódicas da corrosão, que acarretam em problemas como a delaminação catódica. Nenhum desses aspectos foi abordado pela literatura, o que torna a avaliação do emprego de MMTs em revestimentos ainda mais interessante.

A seguir são apresentados resultados da investigação do poder inibidor de MMTs.

### **3.2.3 Curvas de Polarização**

Foram realizados ensaios de polarização do aço carbono em filtrados de soluções de NaCl 3,5% p/p com 10% p/p das argilas BS, MMT-S, MMT-Se e BCaN, assim como para a solução de NaCl 3,5% p/p pura. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 39. Os gráficos são apresentados na forma de densidade de corrente, em  $A.cm^{-2}$ , *versus* sobretensão, em V. Mais uma vez, as argilas com octadecilamina foram excluídas dessa etapa do trabalho em função da descoberta de sua toxidez.



**Figura 39:** Curvas de polarização anódica e catódica para filtrados das argilas BS, MMT-S, MMT-Se e BCaN, a 10% p/p em solução NaCl 3,5% p/p e NaCl 3,5% p/p puro, em duplicata para cada polarização, no intervalo de -0,2 a 0,2 V.

Partindo da sobretensão igual a zero, foram realizados quatro ensaios de polarização do aço em cada eletrólito, uma duplicata de polarização anódica e uma duplicata de polarização catódica. As reações anódicas são de dissolução do aço e, como a solução é aerada, as reações catódicas são de redução do oxigênio. Assim sendo, observa-se que a corrente catódica atinge uma corrente limite, fato que é perceptível em todas as curvas catódicas em torno de 100 mV de sobretensão.

A partir da Figura 39 verifica-se que as argilas não revelaram diferença significativa em comparação com a referência - a solução de NaCl 3,5% p/p pura. Na verdade, com BS se observa uma diminuição muito sutil da corrente catódica.

De modo geral, através desse ensaio, não se observa nenhum efeito da atuação das MMTs na inibição da corrosão do aço 1020. Se as curvas de polarização do aço fossem estacionárias, ou seja, obtidas com sobretensões aplicadas de forma discreta, aguardando a estabilização das correntes, talvez efeitos sutis de inibição pudessem ser melhor detectados.

### 3.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) no Extrato Aquoso

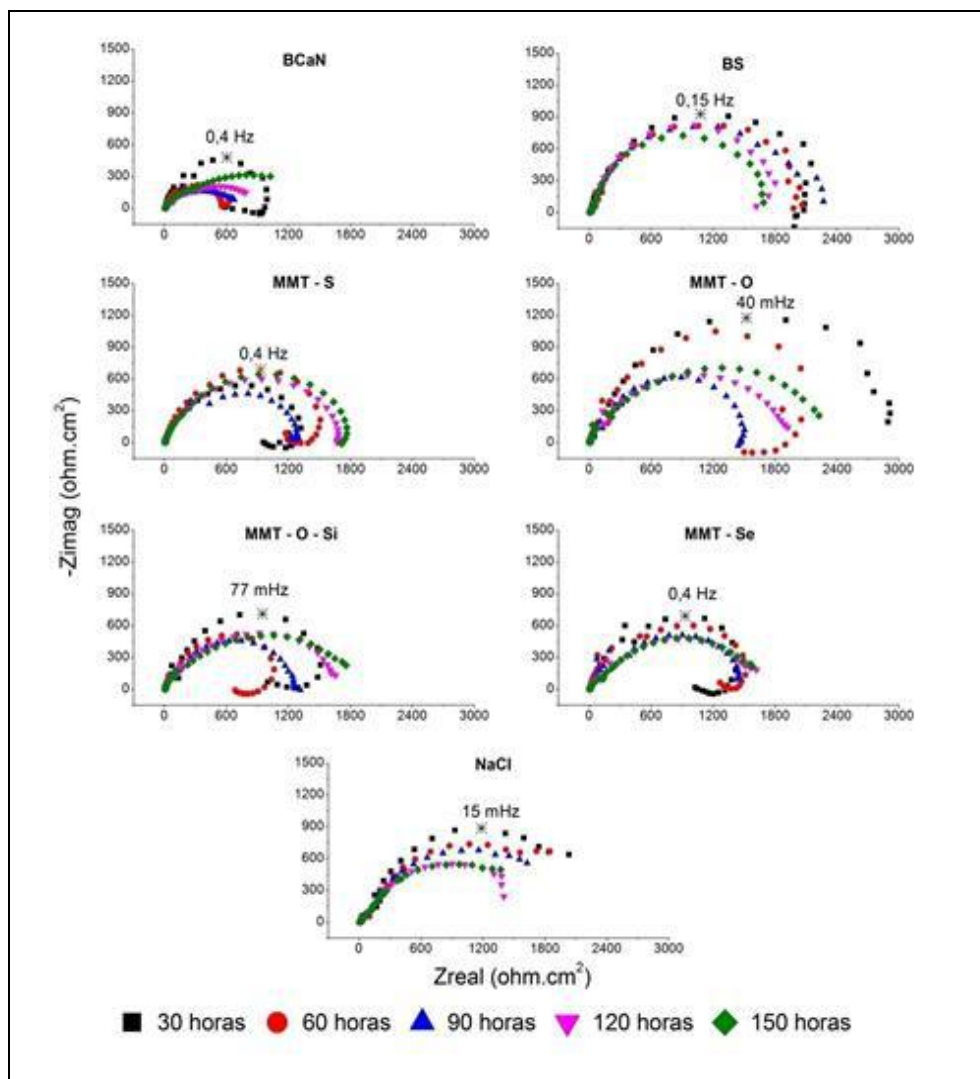
As medidas que serão apresentadas foram realizadas com a participação da aluna Livia Jou (2016) e constituíram parte do seu trabalho de conclusão de curso intitulado “MMT como inibidor de corrosão”. O ensaio de EIS foi empregado para se avaliar a influência das argilas no mecanismo de corrosão do aço carbono.

Para a análise do comportamento eletroquímico via impedância foram utilizados os extratos aquosos obtidos com 10% p/p de argila em solução de NaCl 3,5% p/p. Esses resultados são comparados aos diagramas de impedância do aço imerso em solução apenas de NaCl 3,5% puro.

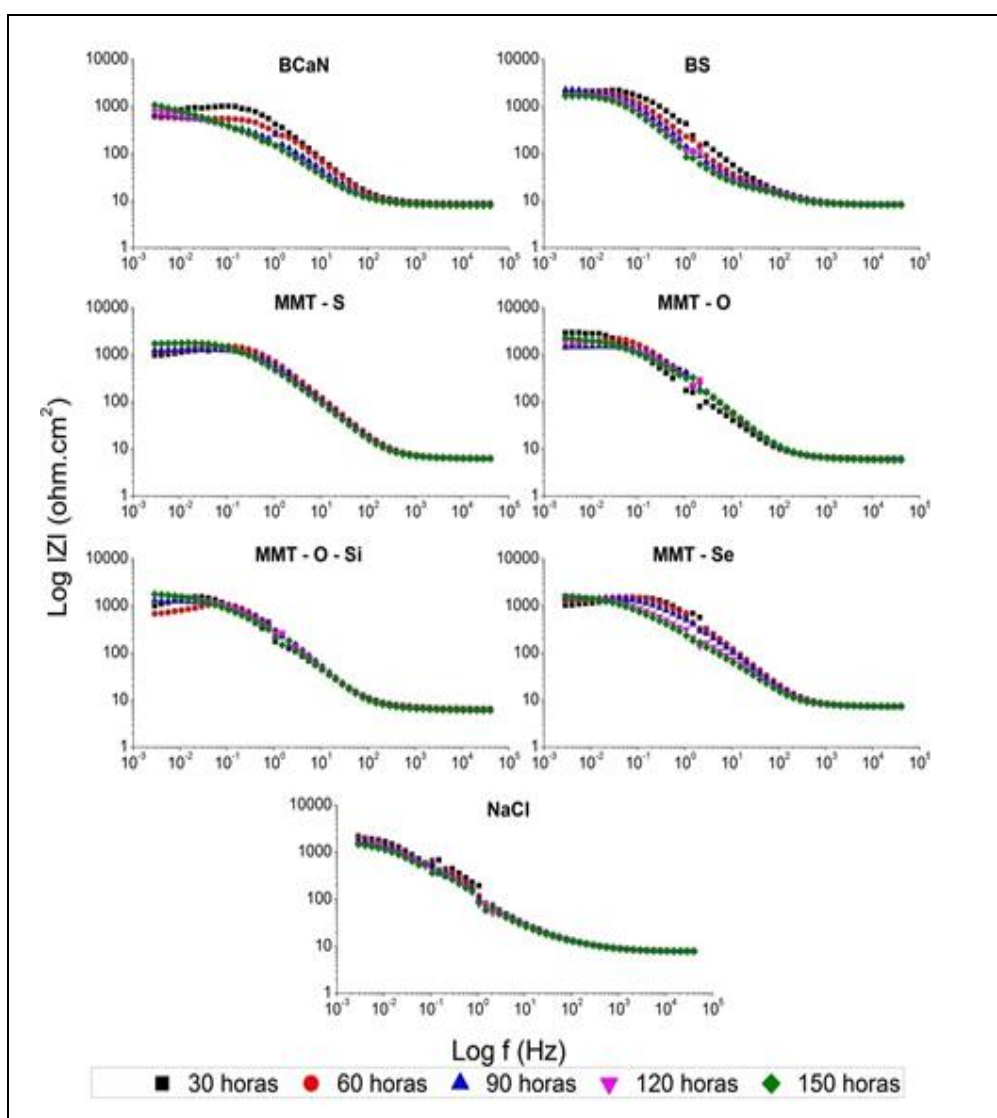
Os resultados de EIS nos extratos aquosos foram realizados após 30, 60, 90, 120 e 150 horas de imersão, e estão apresentados nas Figuras 40 e 41 (Nyquist e Bode, respectivamente). Na Figura 40, os diagramas obtidos com os extratos de BS, MMT-S, MMT-O, MMT-O-Si, MMT-Se e BCaN se caracterizam por um arco capacitivo, seguido de arco indutivo nas primeiras medidas. A depender do tipo de argila, esse arco indutivo tende a desaparecer ao longo do tempo. Além disso, se observa alternância entre diminuição e aumento das impedâncias.

Por outro lado, os diagramas obtidos na solução de referência NaCl 3,5% p/p se caracterizam por um pequeno arco capacitivo em altas frequências, seguido de outro arco capacitivo, cujo limite em baixas frequências tende a diminuir com o tempo de ensaio, sugerindo evolução do processo corrosivo.

Na Figura 41, pode-se observar, pela variação dos módulos de impedância, com a presença de pequenos ruídos, que a alternância de valores é pequena, mas pode ser interpretada como bloqueio e liberação de superfície reacional que vai se tornando menos frequente com o aumento do tempo de ensaio. Esse comportamento da impedância eletroquímica sugere que as argilas interfiram no mecanismo de dissolução do aço, embora não ocorram diferenças significativas entre os valores.

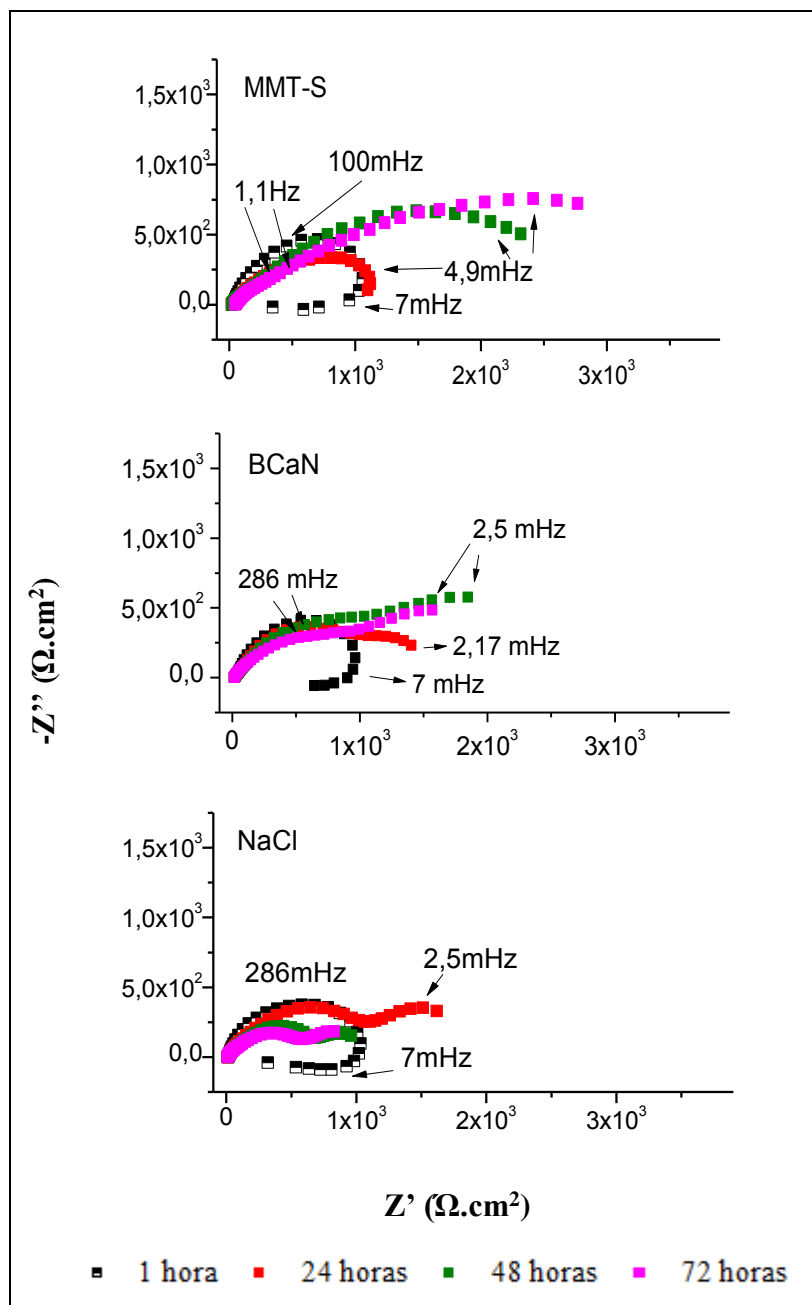


**Figura 40:** Diagramas de Nyquist do aço 1020 nos extratos aquosos das argilas e na solução de NaCl (adaptado de JOU, 2016).



**Figura 41:** Diagramas de Bode do aço 1020 nos extratos aquosos das argilas e na solução de NaCl (adaptado de JOU, 2016).

Imaginando que a dificuldade em encontrar possíveis diferenças nos valores das impedâncias possa ter sido em função dos efeitos da convecção natural, optou-se por realizar o ensaio de EIS desta tese com eletrodo de disco rotatório (EDR), empregando amostras em duplicata, onde as medidas seriam realizadas a 100 rpm, evitando os efeitos da convecção natural nas medidas, melhorando a sua reprodutibilidade. Os resultados obtidos com EDR para as argilas MMT-S, BCaN e NaCl estão apresentados na Figura 42.



**Figura 42:** Impedâncias do aço nos extrato aquosos a 10% p/p da BCaN, MMT-S e em NaCl 3,5% p/p.

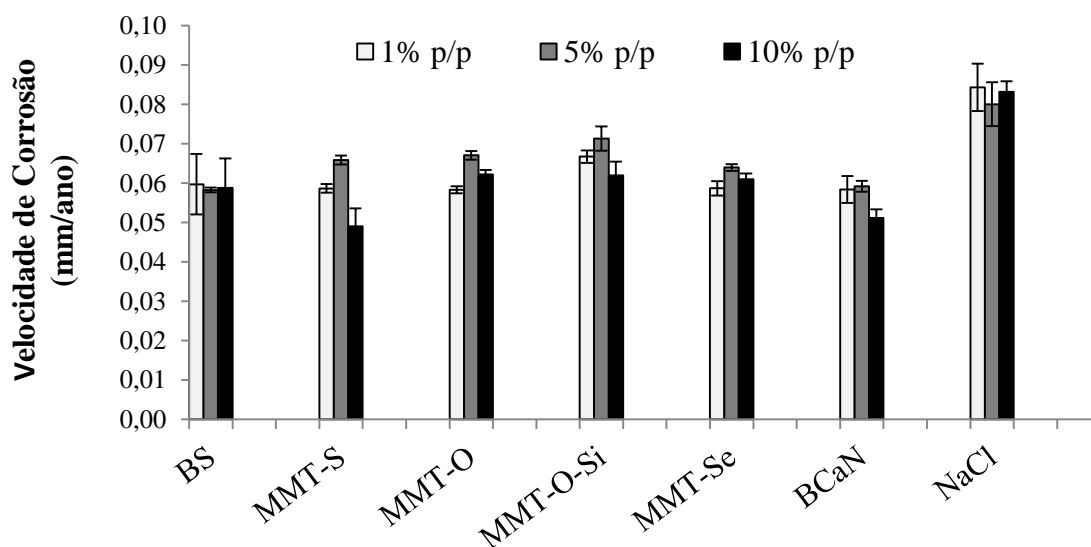
Os diagramas obtidos para 1 hora de imersão se caracterizam por um arco capacitivo, seguido de um arco indutivo, com dimensões e frequências características muito próximas, tanto para a BCaN e MMT-S quanto para o NaCl. Com o aumento do tempo de imersão, o arco indutivo desaparece nos três casos e os diagramas assumem a forma de arcos capacitivos com dimensões e distribuição de frequências distintas. Esse comportamento em meio a cloreto foi estudado por BARCIA e MATTOS (1990).

Com a BCaN e a MMT-S se observa a tendência de aumento das impedâncias com o tempo de imersão. Entre essas, o aumento maior é observado com o extrato da MMT-S. Com isso, mesmo que de maneira discreta, é possível afirmar que as MMTs não são inertes, podendo atuar no mecanismo eletroquímico da corrosão de aço carbono. Elas atuam muito mais no sentido de inibir a corrosão do que se apresentarem como inertes no processo corrosivo.

Assim, a fim de comprovar de forma inequívoca se as argilas têm ou não algum efeito inibidor sobre a corrosão do aço, optou-se então pela realização de ensaios de perda de massa com os extratos aquosos das mesmas.

### 3.2.5 Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados com amostras em triplicata, imersas nos extratos aquosos obtidos com 1, 5 e 10% p/p de cada argila em solução de NaCl 3,5% p/p. Para cada teor testado, uma perda de massa do aço solução em solução NaCl 3,5% p/p puro foi realizada também. Os resultados das velocidades de corrosão estão apresentados na Figura 43, e são expressos em  $\text{mm.ano}^{-1}$ . Os corpos de prova apresentaram corrosão uniforme.



**Figura 43:** Velocidade de corrosão do aço 1020 em extratos aquosos de MMTs, obtidos com 1, 5 e 10% p/p de cada argila, em solução 3,5% p/p de NaCl, após 7 dias de ensaio.

A partir da Figura 43 percebe-se *que houve inibição da corrosão do aço carbono quando imerso nos extratos aquosos de todas as argilas*, comparando à solução de NaCl pura. A velocidade de corrosão nos extratos das argilas foi sempre inferior à 0,07 mm.ano<sup>-1</sup>, enquanto na solução de NaCl, a velocidade ficou acima de 0,08 mm.ano<sup>-1</sup>.

O efeito da concentração das argilas nesse ensaio não é conclusivo. Houve um caso onde todos os teores deram resultados iguais (BS), houve casos em que o teor de 10% p/p implicou em menores taxas de corrosão (MMT-S, MMT-O-Si e BCaN) e houve casos em que 10% p/p resultou em maior corrosão em comparação com 1% p/p (MMT-O e MMT-Se).

Como mencionado anteriormente na discussão dos resultados para as medidas de pH dos extratos aquosos (item 3.2.2), o produto de solubilidade das espécies envolvidas pode ser a justificativa para essa questão não conclusiva a respeito do teor.

Ainda relacionando os resultados da perda de massa com os valores dos pHs, os extratos das argilas MMT-O e MMT-O-Si apresentaram pH ácido na faixa de 5-5,7 (Tabela 19), porém mesmo nessa faixa ácida de pH, onde a corrosão deveria ser mais acentuada, a perda de massa demonstrou que a taxa de corrosão para ambas não aumentou em comparação com os extratos das outras argilas, que apresentaram pHs próximos da neutralidade. Uma possível justificativa para isso seria a ação de inibição da corrosão em função dos produtos que são extraídos das argilas (conforme comprovado com o ensaio das medidas de tensão superficial, Tabela 20).

Novamente no trabalho de conclusão de curso da aluna Livia Jou (2016), realizado em conjunto com essa tese, são apresentados os difratogramas referentes aos produtos de corrosão presentes nos corpos de prova de aço, após sete dias de perda de massa. Os resultados são apresentados na Figura 44.

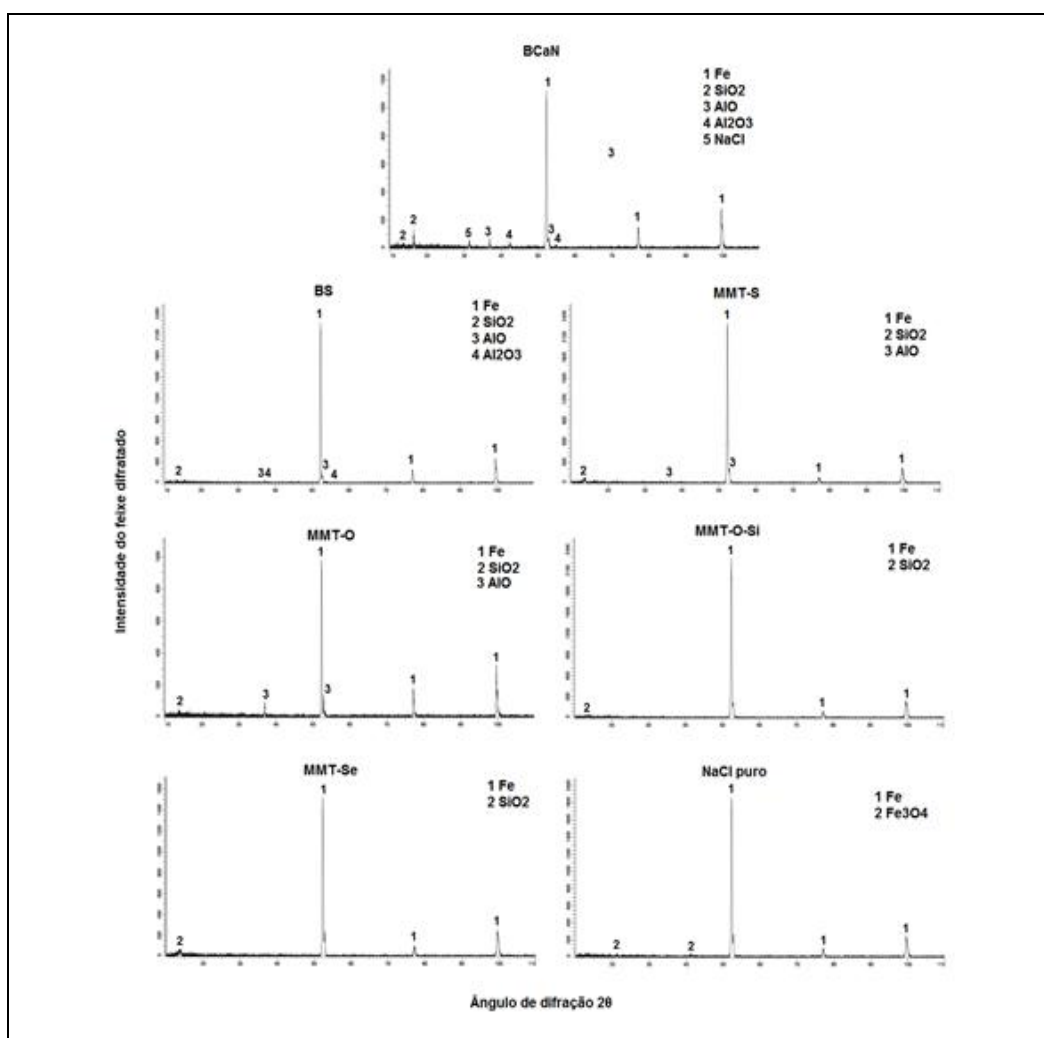
Esses difratogramas mostram que nos extratos aquosos de todas as argilas, o aço apresentou a sílica (SiO<sub>2</sub>) e óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlO) incorporados aos produtos de corrosão aderidos em sua superfície. Apenas na MMT-O-Si e MMT-Se não foram observados os óxidos de alumínio, apenas o óxido de silício.

Deve ser ressaltado que os produtos encontrados na superfície do aço são exatamente as unidades básicas estruturais que constituem a MMT, formada por tetraedros de silício e octaedros de alumínio.

Jou (2016) relatou um trabalho (MELQUIADES, 2011 *apud* JOU, 2016) onde o autor atribuiu à sílica a propriedade de inibição de corrosão e de promotora de aderência



em diversos substratos metálicos, e relatou também a propriedade de isolamento elétrico da alumina, por possuir baixa condutividade, sendo ideal para películas protetoras. Como sugestão, o autor indica que o óxido misto pode ser uma alternativa de pré-tratamento superficial do aço carbono. Assim, a verificação da sutil inibição à corrosão do aço 1020 nos extratos aquosos das argilas montmoriloníticas do nosso trabalho, pode ser devida a essas unidades estruturais extraídas/lixiviadas (sílica e óxidos de alumínio) da MMT na superfície do aço, causando efeito inibidor de corrosão.



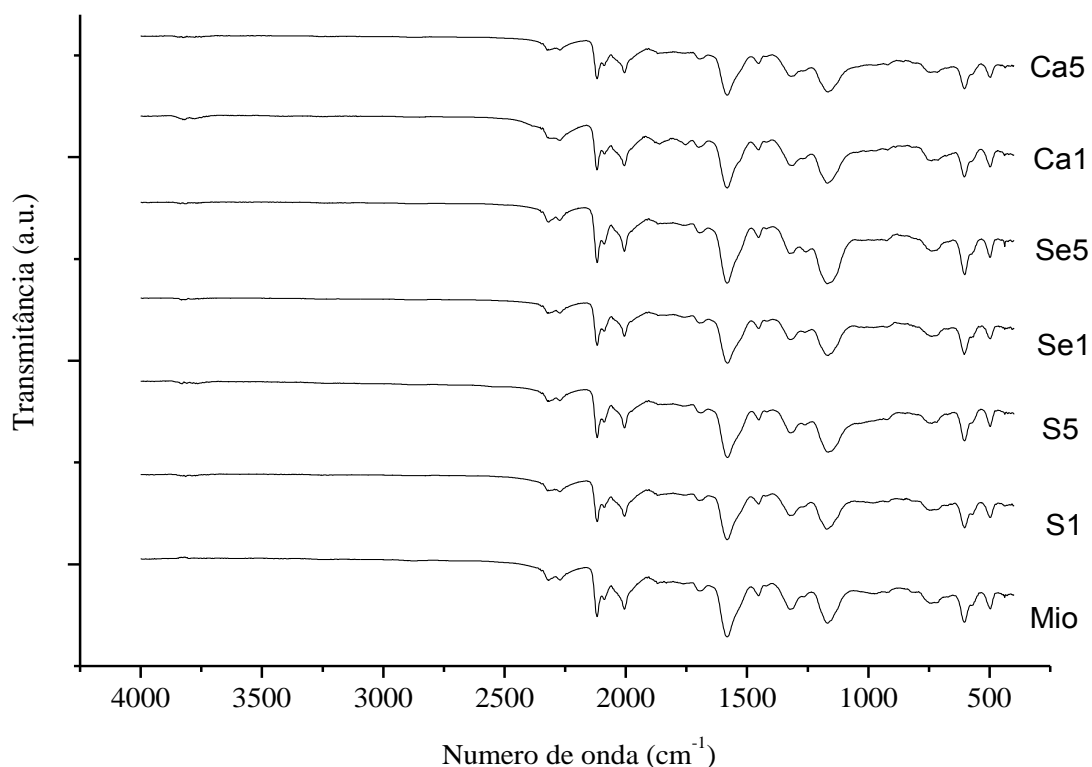
**Figura 44:** DRX da superfície do aço 1020 após 7 dias de imersão em extrato aquoso de cada argila em NaCl 3,5% p/p e NaCl 3,5% p/p puro (adaptado de JOU, 2016).

## REVESTIMENTOS

### 3.3 Caracterização dos revestimentos

### 3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Associada à Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR

As espectroscopias de infravermelho para os revestimentos formulados com o Mio puro e 1 ou 5% p/p de MMTs estão apresentadas na Figura 45.

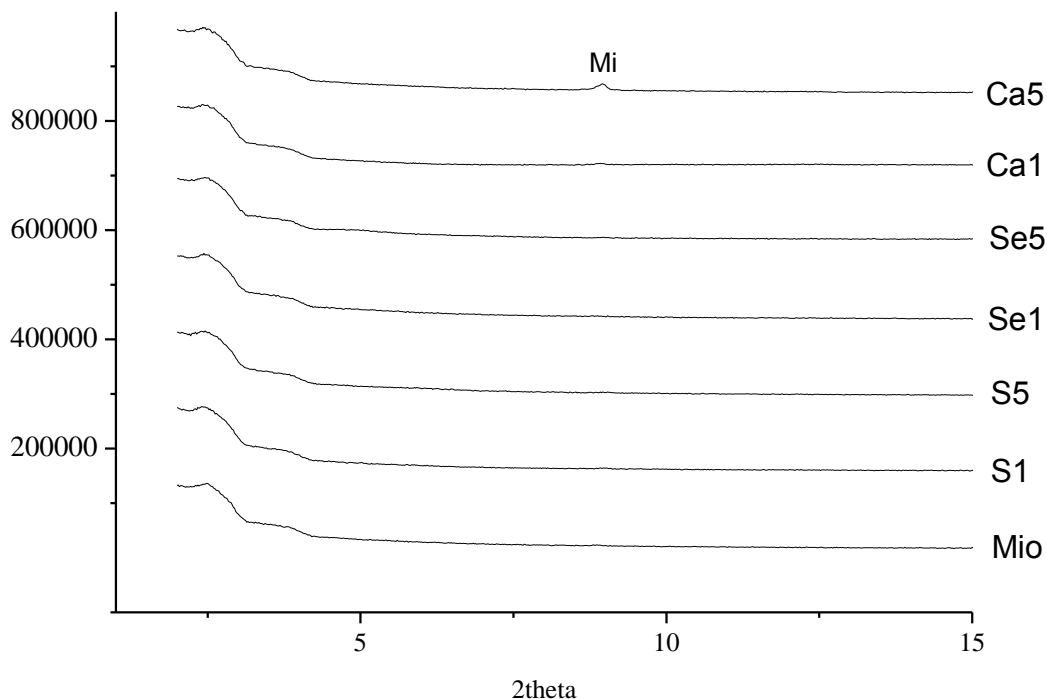


**Figura 45:** Espectroscopia de infravermelho dos filmes Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5.

A partir da Figura 45, observa-se que todos os revestimentos, até mesmo aquele formulado sem MMT (Mio), apresentam espectroscopias de infravermelho praticamente idênticas. A adição das argilas, até o teor máximo de 5% p/p, não acarretou em nenhuma alteração significativa nas ligações orgânicas presentes nos filmes dos revestimentos epóxi avaliados nessa tese. As concentrações das MMTs empregadas nas formulações foram relativamente baixas: as tintas possuem quase 60% p/p de óxido de ferro micáceo e 35-39% p/p de resina. Assim sendo, provavelmente as bandas características dos grupamentos das MMTs tenham sido “camufladas” pelas bandas presentes na resina, por estar em muito maior quantidade.

### 3.3.2 Difração de Raio-X – DRX

Os difratogramas obtidos para os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 estão apresentados na Figura 46.



**Figura 46:** DRX dos filmes dos filmes Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5.

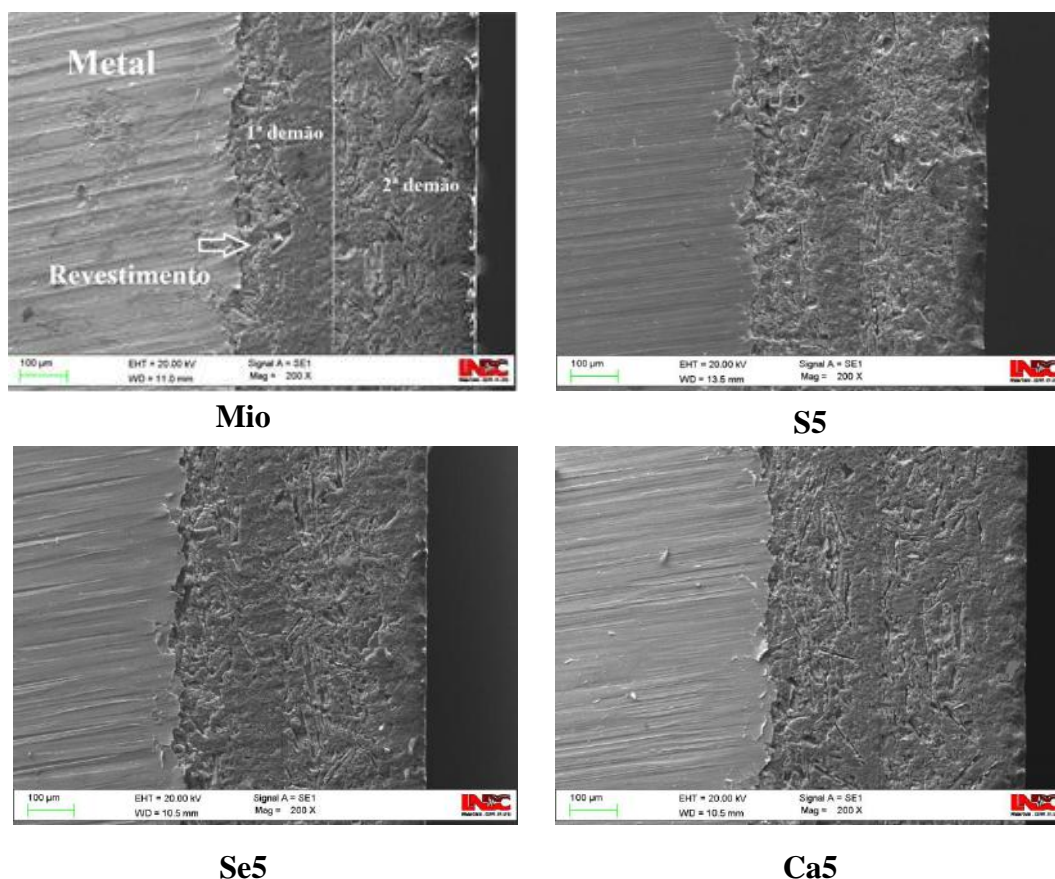
Como dito anteriormente, o epóxi apresenta-se em uma quantidade muito superior às argilas nos revestimentos dessa tese, apresenta-se também em um estado líquido/viscoso antes de sua aplicação, capaz de envolver como um todo as partículas sólidas pequenas presentes no meio. Essa afirmativa se baseia nas razões PVC/CPVC menores que 1 (um), conforme mostrado na Tabela 11.

Em geral, os resultados de DRX obtidos para revestimentos epóxi são apresentados por curvas características de materiais amorfos (sem picos), o mesmo resultado encontrado em todos os difratogramas da Figura 46. É possível notar apenas um pico muito pequeno de mica no filme Ca5. No DRX das argilas (Figura 32), a BCaN foi caracterizada sendo composta pelos argilomineral MMT e pelos minerais mica e quartzo, onde o pico de mica apresentou intensidade muito maior que os picos dos outros dois.

De maneira geral, o amorfismo do epóxi não nos permitiu tirar conclusões sobre a adição das argilas às tintas a partir do resultado de DRX.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias obtidas para as seções transversais dos revestimentos Mio e pigmentados com 5% p/p de argila (S5, Se5 e Ca5) aplicados sobre o substrato metálico estão apresentadas na Figura 47. A escala de 100  $\mu\text{m}$  é a mesma em todas as micrografias.



**Figura 47:** Micrografias obtidas com MEV das seções transversais dos revestimentos Mio, S5, Se5 e Ca5.

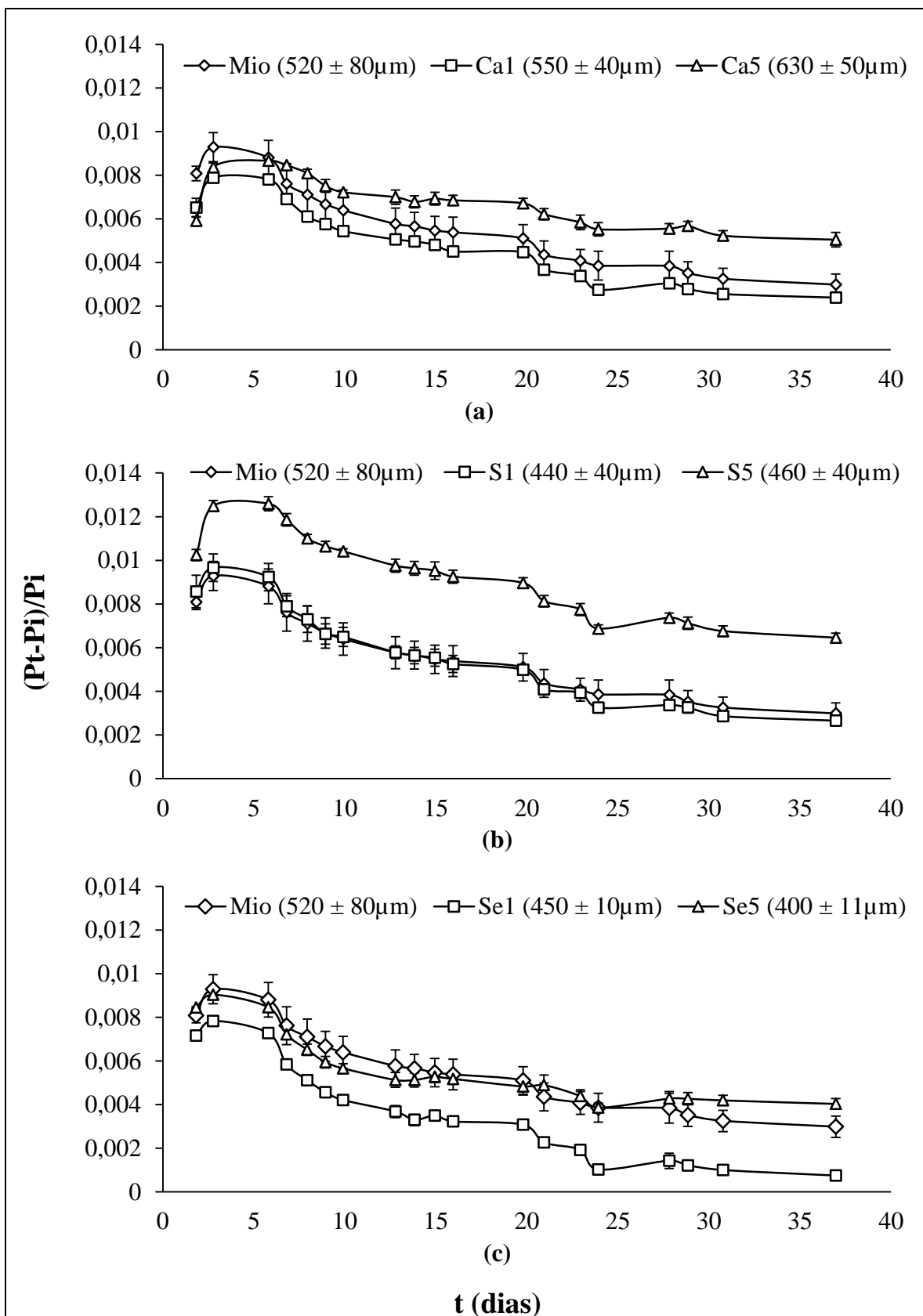
Observa-se que em todos os revestimentos, mesmo aquele sem argila, há uma decantação de aglomerados lamelares nas duas demãos aplicadas, ocasionando o aparecimento de duas regiões distintas em cada demão. O óxido de ferro micáceo possui característica lamelar, assim como as MMTs. Não se observam diferenças significativas na aglomeração lamelar em função do tipo de MMT. Assim, todos os revestimentos possuem basicamente a mesma microestrutura, definida muito mais em função da alta concentração de Mio ( $\approx 60\%$  p/p), do que pela concentração de argila no revestimento (5% p/p).

### 3.4 Propriedades de Barreira: Absorção de Água, Permeabilidade ao Vapor de Água e Impedância Eletroquímica das Placas Revestidas

As propriedades de barreira dos revestimentos epoxi novolac pigmentados com óxido de ferro micáceo e com as diferentes MMTs foram avaliadas por métodos gravimétricos de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água para os filmes livres dos revestimentos, além de impedância eletroquímica das placas de aço revestidas.

Como já dito ao longo de todo o texto, os revestimentos foram pigmentados com óxido de ferro micáceo e se diferenciam pelo teor e tipo de MMT adicionada. Os revestimentos S1 e S5 foram pigmentados com MMT-S, **que incha significativamente em água**, com teores de 1% e 5% p/p respectivamente. Os revestimentos Ca1 e Ca5 foram pigmentados com BCaN, **que não incha**. Finalmente, os revestimentos Se1 e Se5 foram pigmentados com MMT-Se, **que possui tratamento químico, inchamento intermediário em água e maior inchamento em xileno**, se comparada com BCaN e MMT-S. A MMT-Se foi escolhida entre as várias argilas organofilizadas comerciais para a formulação dos revestimentos porque, além de apresentar produtos químicos empregados em seu tratamento com baixa toxidez, ela é semelhante a Cloisite 30B, argila comercial citada em grande parte da literatura (MALUCELLI *et al.*, 2009; BAGHERZADEH e MOUSAVINEJAD, 2012; SHARIFI *et al.*, 2017).

Os resultados da absorção de água e permeabilidade ao vapor de água estão apresentados nas Figuras 48 e 49, respectivamente. É importante lembrar que as propriedades de barreira de qualquer revestimento são muito dependentes da razão PVC/CPVC. As formulações utilizadas nesse trabalho possuem essa razão muito semelhante. Isso justifica a proximidade dos resultados apresentados nas Figuras 48-53. No entanto, será possível verificar que algumas diferenças, embora pequenas, não podem ser atribuídas às variações da relação PVC/CPVC, mas às diferentes formas de interação de cada tipo de MMT com água.

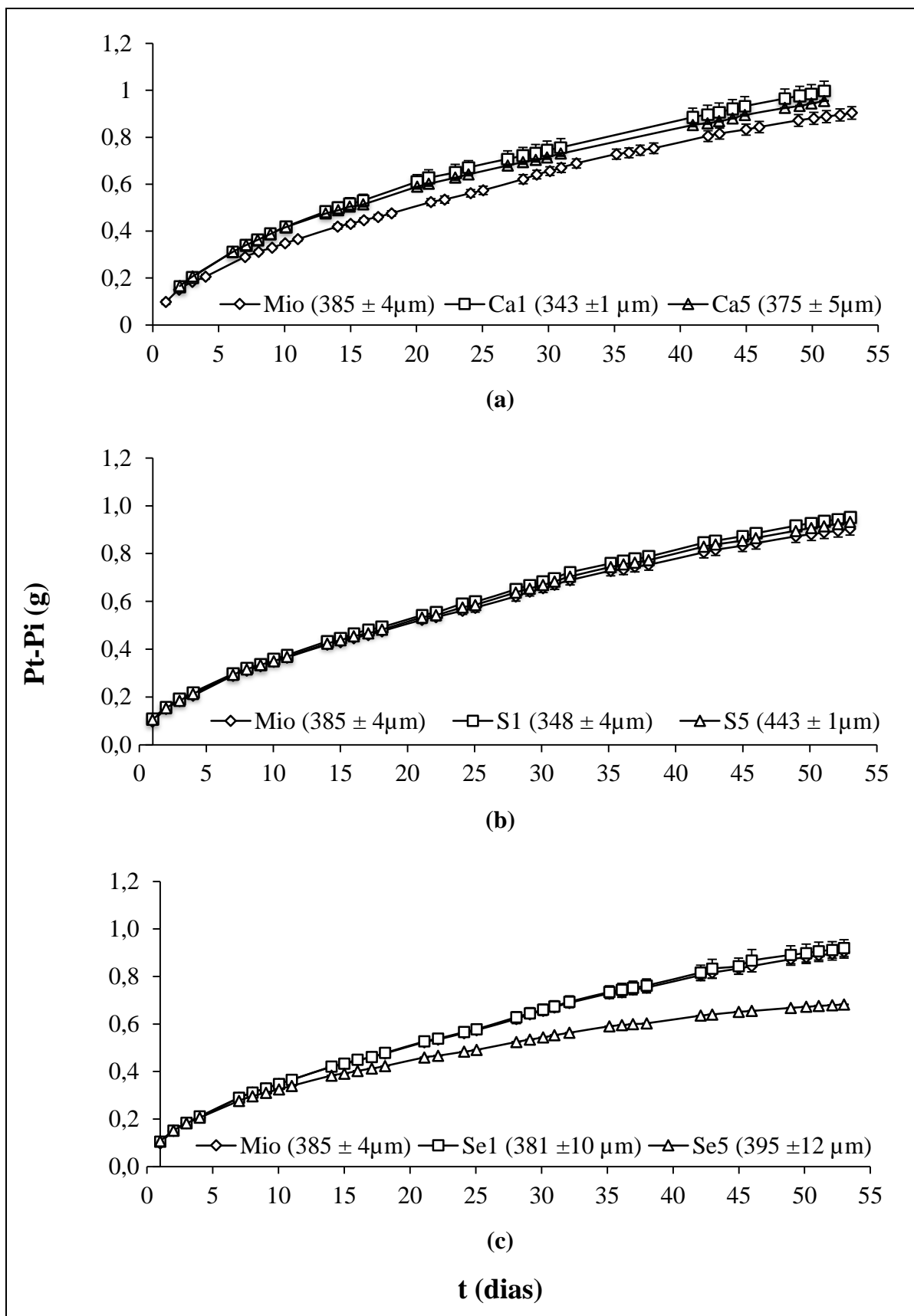


**Figura 48:** Absorção de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.

Na Figura 48(a), a absorção de água do revestimento Mio é comparada com Ca1 e Ca5, que são revestimentos epoxi novolac pigmentados apenas com Mio, Mio + 1% BCaN e Mio + 5% BCaN, respectivamente. Todas as curvas são caracterizadas por aumento nas primeiras medidas, atingindo um máximo devido à absorção de água, seguido por uma diminuição, provavelmente devido à dissolução de algum componente da tinta. Esse comportamento é semelhante para todos os revestimentos na Figura 48.

Outra característica comum entre eles é que aumentando o teor de argila de 1% para 5%, a absorção de água aumenta em diferentes níveis, de forma coerente com o Inchamento de Foster para cada argila em água. De fato, o aumento menos importante foi observado para o revestimento Ca5, pigmentado com BCaN, que incha apenas  $1 \text{ mL.g}^{-1}$  em água. O aumento mais importante foi para o revestimento S5, pigmentado com MMT-S, que incha  $6 \text{ mL.g}^{-1}$ .

Ainda na Figura 48, as absorções de água dos revestimentos Ca1(a) e S1(b) não podem ser distinguidas do revestimento que contém apenas o Mio ao longo de todo o tempo de teste. O mesmo não é observado para o revestimento Se1(c), que apresentou menor absorção, em comparação ao Mio. A argila nos revestimentos Se é a MMT-Se, caracterizada pela separação de fases quando em contato com a água, atribuída aos produtos químicos empregados para organofilização (Figura 35). Portanto, pode-se esperar que, paralelamente ao inchamento dessa argila, possa haver influência de produtos químicos, dificultando a interpretação das curvas de absorção de água desse revestimento.



**Figura 49:** Permeabilidade ao vapor de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.



Na Figura 49(a), as permeabilidades dos revestimentos Ca são maiores em comparação com o revestimento que contém apenas o Mio. Os benefícios nas propriedades de barreira não puderam ser detectados pela adição de BCaN para esse tipo de revestimento.

Obviamente, além da relação PVC/CPVC, os benefícios dependem da dispersão de pigmentos e da interação com a água e outros componentes das tintas. O inchamento muito baixo em xileno, como apresentado na Tabela 18, sugeria que a intercalação com o polímero não podia ser esperada para BCaN. Os revestimentos Mio, Ca1 e Ca5 têm razão PVC/CPVC semelhantes: 0,69, 0,69 e 0,67. Porém, a Figura 34 mostra uma distribuição muito ampla de tamanhos de partícula para BCaN e a finura de moagem dos pigmentos nas tintas líquidas, apresentada na Tabela 21, mostra que o revestimento Ca5 é o mais grosseiro. No conjunto, esses aspectos justificam a maior permeabilidade dos revestimentos Ca em comparação com Mio.

**Tabela 21:** Finura de moagem dos revestimentos Mio, S5, Se5 e Ca5.

<b>Revestimento</b>	<b>Finura de Moagem</b>
<b>Mio</b>	46
<b>S5</b>	41
<b>Se5</b>	46
<b>Ca5</b>	51

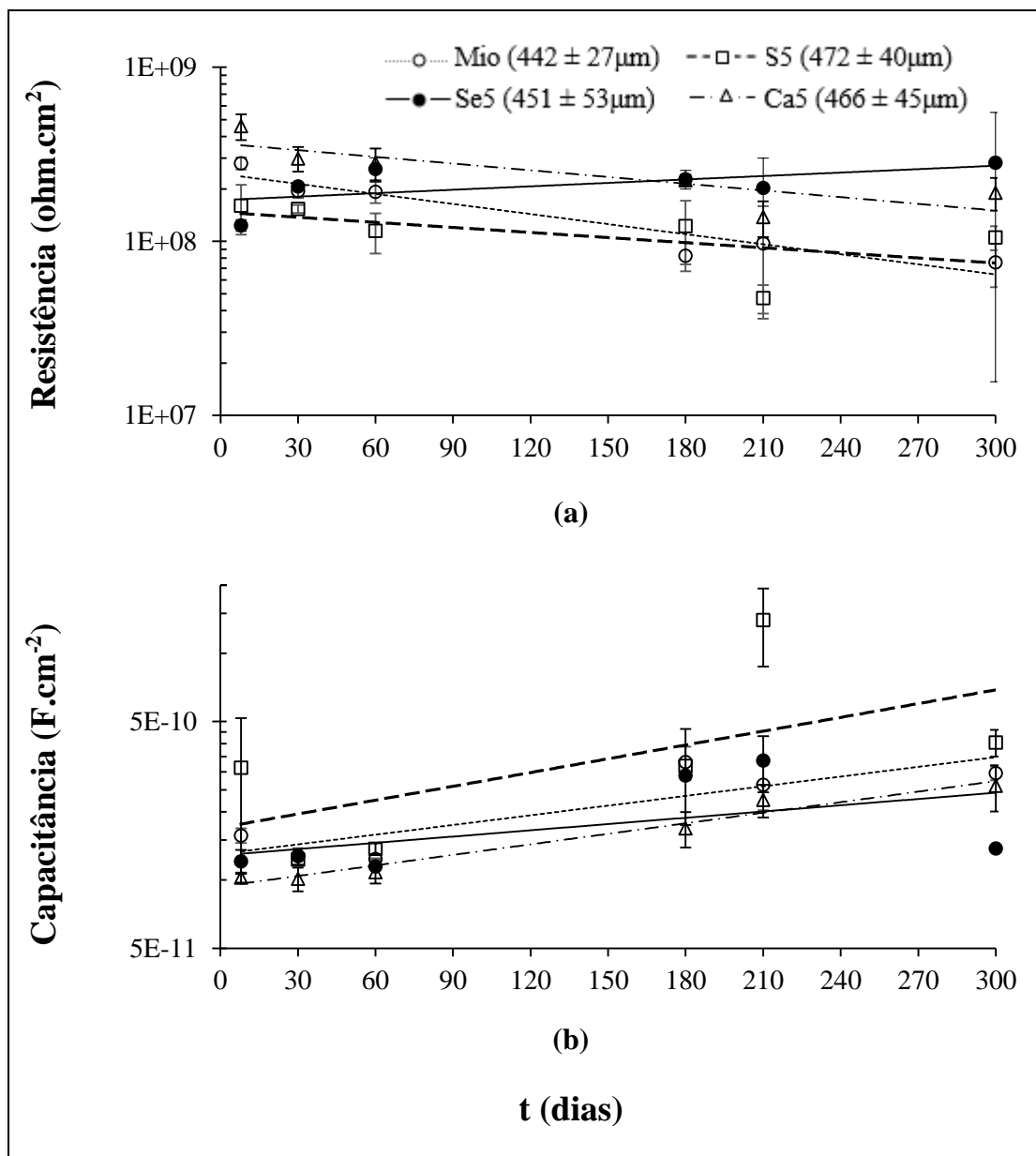
Os revestimentos S1 e S5, com a MMT-S, na Figura 49(b), não influenciaram a permeabilidade do Mio, apesar de S1 e Ca5 possuírem razões PVC/CPVC iguais. Considerando que S1 e S5 contém MMT-S, que se destaca pela maior absorção de água, os resultados da Figura 49(b) comprovam que a água absorvida fica retida no revestimento. Esse fato experimental é coerente com maiores valores de capacitância e menores resistências medidas para S5 conforme mostrado na Figura 50. Nesta estão as resistências e as capacitâncias correspondentes aos revestimentos pigmentados com 5% da cada MMT (Ca5, S5 e Se5) em comparação com Mio. As espessuras secas dos revestimentos estão na legenda do gráfico. Os pontos experimentais correspondem ao valor médio de amostras em triplicata, com barras de desvio médio.

De volta à Figura 49, dentre todos os revestimentos pigmentados, a diminuição da permeabilidade mais significativa pôde ser observada para o revestimento Se5 na Figura 49(c), mesmo esse revestimento tendo a maior relação PVC/CPVC (0,76). A MMT-Se também pode absorver água, mas em quantidades menores comparadas à MMT-S.

Portanto, além do inchamento promovido pela absorção de água por MMT-Se, dois outros fatores podem ter contribuído para a menor permeabilidade de Se5, que são: i) melhor esfoliação das lamelas, sugerida pelo inchamento da MMT-Se em xileno, dificultando a passagem de água através do revestimento e ii) separação gradual dos produtos graxos empregados na organofilização promovida pelo contato com as moléculas de água, dificultando a permeação. Somados, esses processos estariam contribuindo para diminuição da “porosidade” do revestimento.

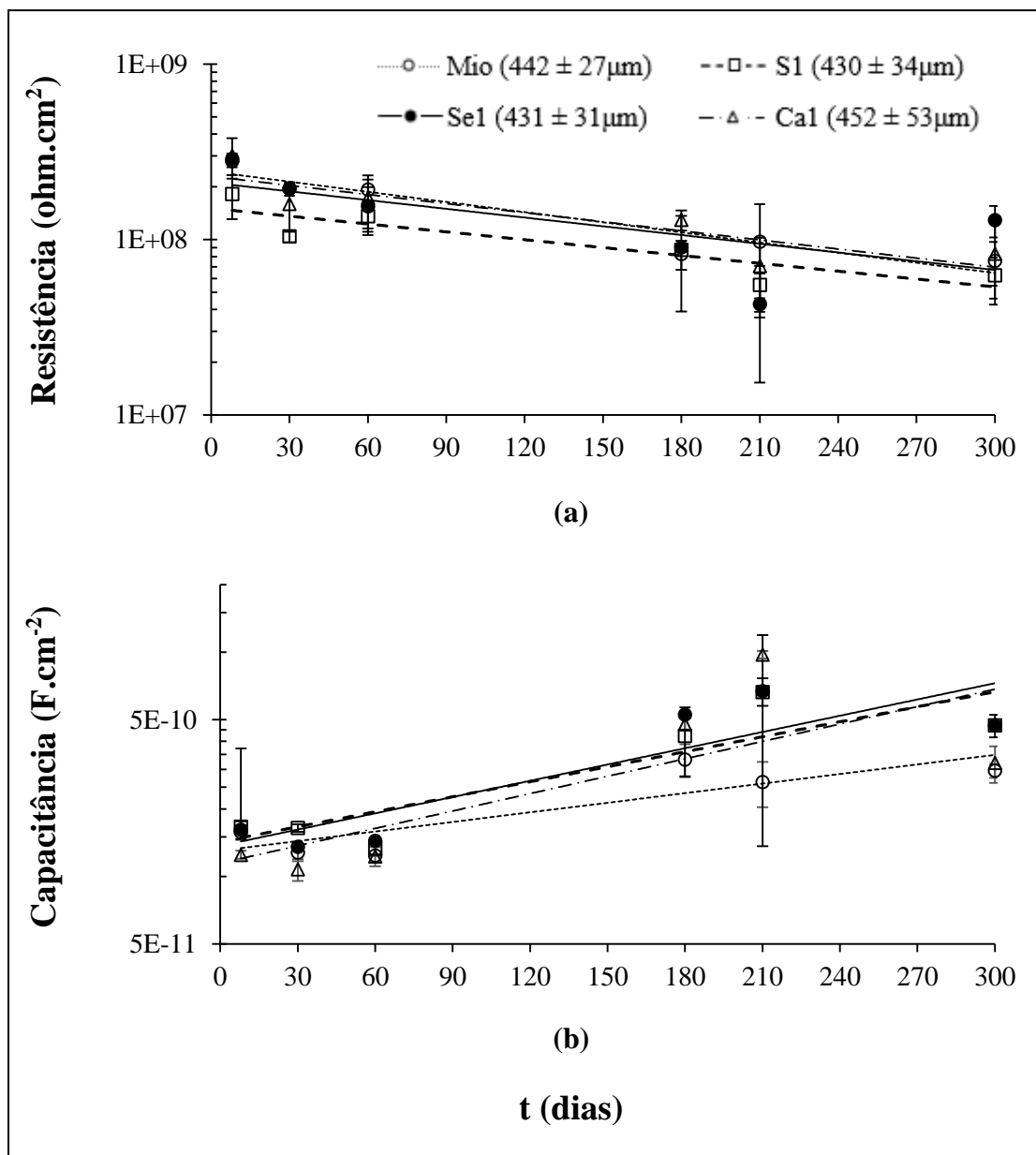
Interessante destacar que as curvas Se5 e Mio estão muito próximas para tempos curtos de teste, mas à medida que o tempo aumenta, a permeabilidade de Se5 é amortecida e pode ser bem distinguida das demais. Isso **sugere** que há um processo que se desenvolve durante a permeação e é muito sensível ao teor de MMT-Se. Essas hipóteses são coerentes com o aumento de resistência desse revestimento conforme mostrado na Figura 50(a). Essa cinética, associada aos menores valores de permeabilidade, sugere que Se5 seja o revestimento que possui as melhores propriedades de barreira.

Assim, observa-se que dependendo do tipo de MMT, a maneira pela qual ela influenciará as propriedades de barreira e as propriedades eletroquímicas de um revestimento serão diferentes e, simultaneamente, dependerá da esfoliação, dos mecanismos de absorção de água e do efeito dos compostos químicos presentes no material.



**Figura 50:** (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 5% p/p das diferentes MMTs em comparação ao Mio, aplicados sobre a placa de aço.

Os revestimentos pigmentados com 1% p/p de MMT se comportam de maneira muito similar ao Mio, as pequenas diferenças de permeabilidade e a absorção de água não se refletem de forma tão clara nas medidas eletroquímicas como mostra a Figura 51. Nesta estão as variações das resistências e capacitâncias dos revestimentos pigmentados com 1% p/p de cada MMT (Ca1, S1 e Se1) em comparação com o Mio.



**Figura 51:** (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 1% p/p das diferentes MMTs em comparação ao Mio, aplicados sobre a placa de aço.

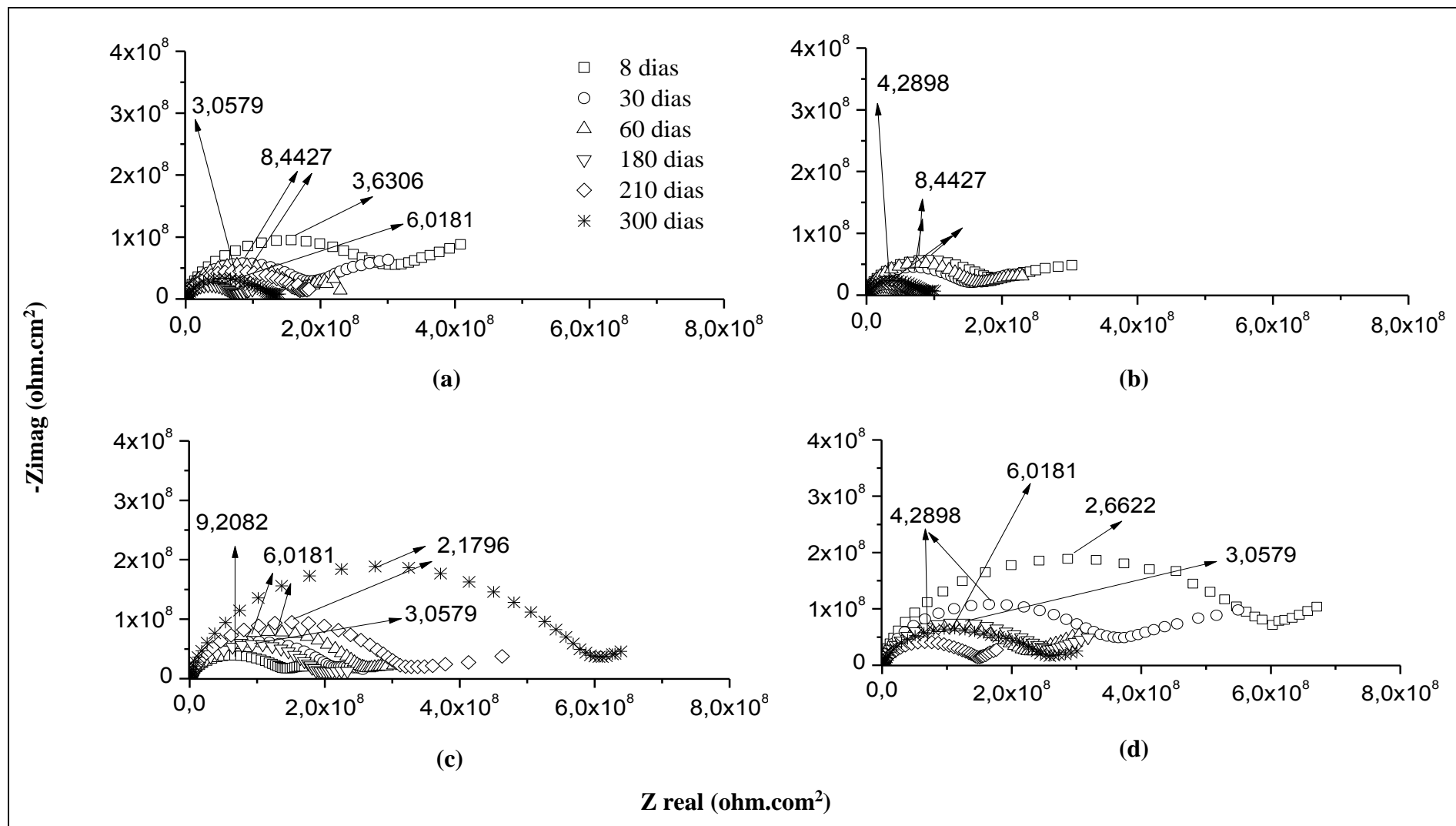
Na Figura 51 observa-se que é mais difícil diferenciar o comportamento dos revestimentos com 1% de MMT do que com 5%, embora persista a tendência de menor e mais lenta variação das resistências e maiores capacitâncias para o revestimento com MMT-S, o S1.

*É importante ressaltar que a diferenciação de comportamento entre os revestimentos nas Figuras 50 e 51 está sendo feita muito mais com base na cinética de*

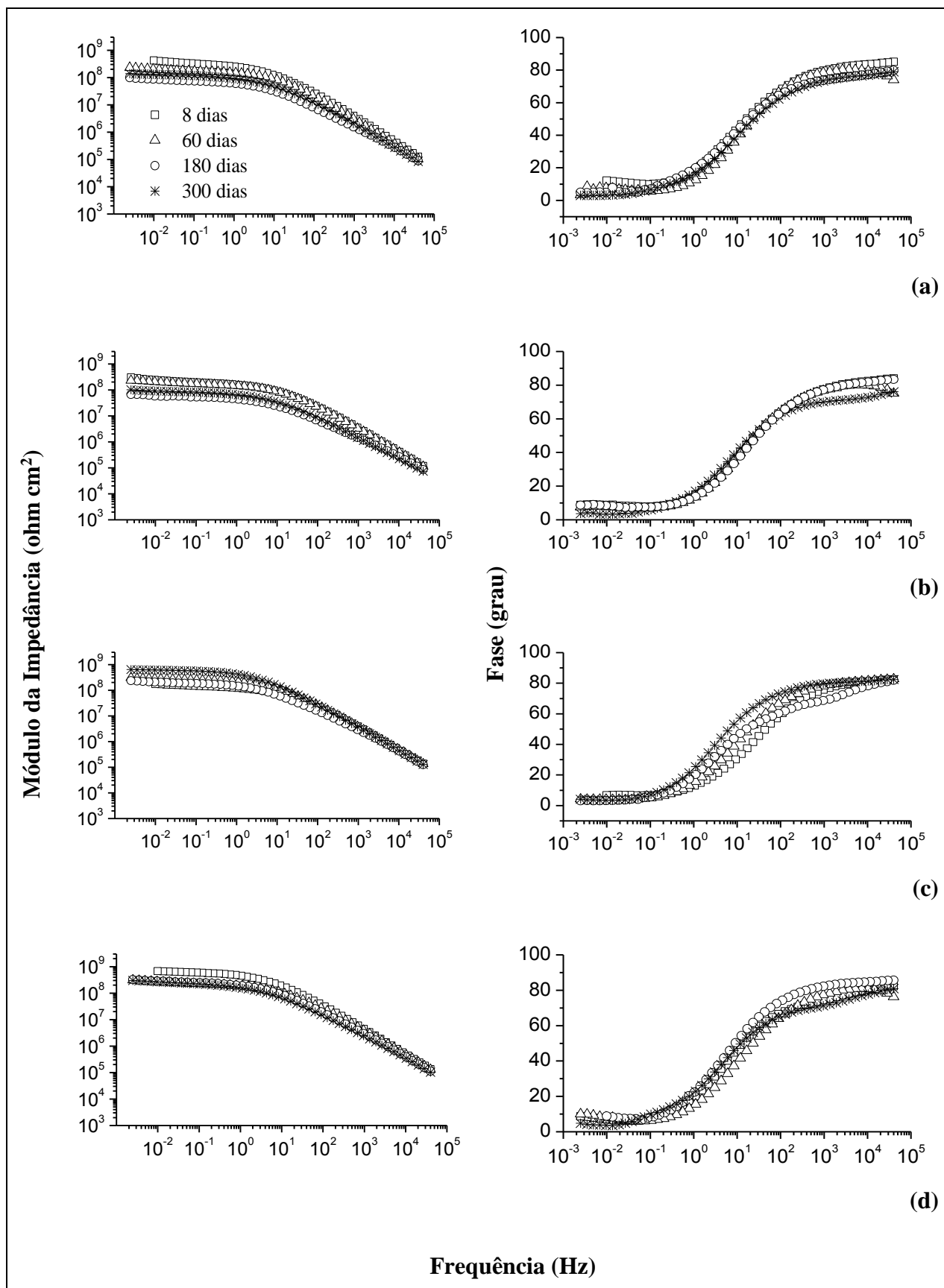
*mudança de propriedades eletroquímicas do que nos valores de impedância propriamente ditos, pois eles estão muito próximos. O hábito de classificar propriedades de barreira de revestimentos por comparação de valores de impedância é frequente na literatura. Contudo, é preciso considerar que revestimentos formulados com diferentes componentes, terão constantes dielétricas distintas e isso também influencia o valor da impedância. Menores impedâncias podem ser consequência de componentes com maiores constantes dielétricas e, não necessariamente, isso implicará em pior desempenho.*

As linhas contínuas nas Figuras 50 e 51 correspondem às curvas de tendência obtidas com função exponencial por rotina do Excel. O objetivo da utilização dessas linhas é facilitar a comparação de comportamento dos revestimentos já que as diferenças não foram muito grandes. Nesses revestimentos pigmentados com aproximadamente 60% p/p de Mio e concentrações muito baixas de MMTs, 1 e 5% p/p, o Mio é quem realmente define as propriedades de barreira dos revestimentos.

O diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode para as amostras revestidas com tintas pigmentadas com 5% p/p de argila, ao longo do tempo de um ano em imersão em NaCl 3,5% p/p, estão apresentados nas Figuras 52 e 53. Nos diagramas de Bode, menos curvas em função do tempo são apresentadas para que a visualização e diferenciação das mesmas fossem possíveis. O mesmo comportamento foi observado para aqueles com 1% p/p. Por esse motivo, os diagramas de impedância para essas tintas não são apresentados.



**Figura 52:** Diagramas de Nyquist para os revestimentos (a) Mio, (b) S5, (c) Se5 e (d) Ca5 aplicados sobre a placa de aço.



**Figura 53:** Diagramas de Bode para os revestimentos (a) Mio, (b) S5, (c) Se5 e (d) Ca5 aplicados sobre a placa de aço.

A partir das Figuras 52 e 53, observa-se que até 300 dias, os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo, seguido de um processo que pode ser difusivo, ou pode estar relacionado à microestrutura das MMTs, para todos os revestimentos.

O revestimento S5 apresenta os menores arcos capacitivos, logo menores valores de resistência em praticamente todos os valores de tempos analisados, e uma cinética de envelhecimento mais lenta que as demais, como apresentado na Figura 50. Esse filme é o que apresenta a maior absorção de água e, por isso, é o que apresenta os maiores valores de capacitância.

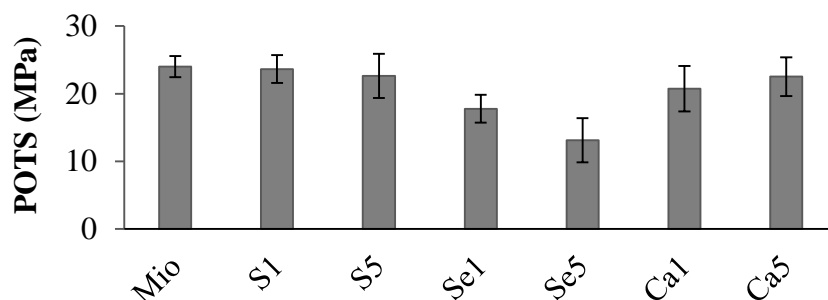
Quando se comparam o Mio e o Ca5, o revestimento pigmentado com BCaN apresentou resistências maiores em relação ao Mio logo nas primeiras medidas. O revestimento Se5 apresenta uma propriedade diferente dos demais: à medida que o tempo de imersão aumenta, os seus arcos capacitivos aumentam, ou seja, sua impedância é aumentada, coerente com a medida de permeabilidade que é amortecida ao longo do tempo, conforme discutido na Figura 49. É provável que esse comportamento esteja relacionado à liberação dos compostos presentes no tratamento químico de MMT-Se.

*De fato, as pequenas diferenças discutidas nas Figuras 48-53 podem não levar a desempenhos diferentes se o mecanismo de proteção oferecido por esses revestimentos for apenas por barreira como é de consenso na literatura. No entanto, embora pequenas, são observadas diferenças confiáveis entre as cinéticas de envelhecimento, obtidas com experimentos em triplicata, com um excelente nível de reprodutibilidade, que permitem reconhecer os diferentes efeitos das pequenas quantidades de MMTs adicionadas a um tipo de revestimento que já possui excelentes propriedades de barreira; um epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. Se, mesmo em um revestimento de alto desempenho, é possível identificar a ação de tão pequenas quantidades de MMTs, isso só prova o quanto essa argila pode ser influente, estimulando seu estudo. Talvez, em revestimentos menos nobres, com proposta de desempenho em condições mais amenas, o papel das MMTs possa se revelar de maneira mais importante e significar um interessante agregador de desempenho. O mesmo tipo de argumento se aplica aos aspectos negativos detectados com a adição das mesmas pequenas quantidades de MMTs. Eles alertam sobre a importância do cuidado com o uso adequado dessas argilas e podem ser observados nos resultados de aderência apresentados a seguir.*



### 3.5 Aderência

As medidas de aderência inicial dos revestimentos foram realizadas com doze medidas ao total, seis em cada amostra, e os resultados estão apresentados na Figura 54. As espessuras secas dos revestimentos estavam na faixa de  $430 \pm 70 \mu\text{m}$ . Os pontos experimentais correspondem ao valor médio, com barras de desvio médio.



**Figura 54:** Medidas de aderência inicial dos revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 em aço carbono.

Observa-se que não houve aumento na aderência inicial dos revestimentos pela adição de qualquer argila em comparação ao revestimento Mio. Considerando a reprodutibilidade das medidas, os valores das tensões de arrancamento (POTS) para os revestimentos com MMTs são menores ou iguais às tensões medidas para Mio.

Nas medidas iniciais, a influência do teor de MMTs nas aderências dos revestimentos Ca e S não é conclusiva, uma vez que as variações estão dentro do limite de reprodutibilidade.

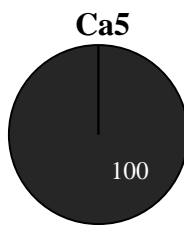
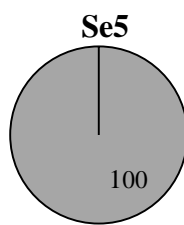
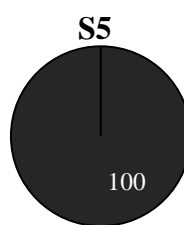
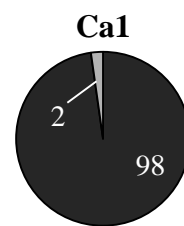
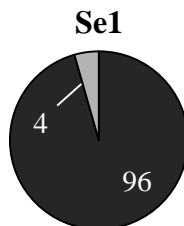
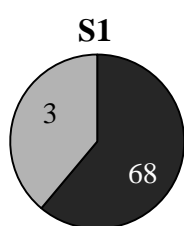
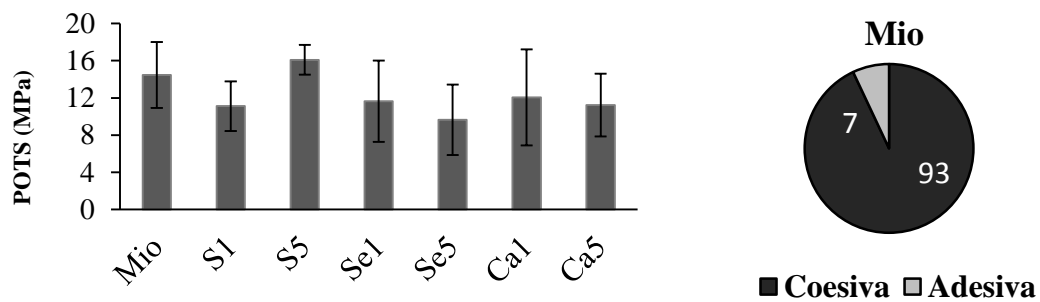
No caso de Se, as tensões estão abaixo de 20MPa para Se1, e diminuem para valores abaixo de 15 MPa para Se5. De acordo com os critérios da ASTM D 4541, as falhas observadas foram 100% coesivas, tipo B, para Mio, Ca1, Ca5, S1 e S5. No caso dos revestimentos Se1 e Se5, as falhas foram 100% adesivas, tipo A/B. Esse comportamento só pode estar relacionado ao tratamento dessa argila com metil de **sebo** hydrogenado dihidroxietil amônio e parece ser influenciado pelo teor: aumentar o teor de MMT-Se de 1% para 5%, implicou em menor aderência; Se1 e Se5 apresentaram as menores POTS. Resultados contraditórios foram relatados para revestimentos contendo MMTs com tratamento similar (BAGHERZADEH e MOUSAVINEJAD, 2012; NAVARCHIAN *et al.*, 2014).

Assim, é importante ressaltar que tratamentos químicos, que aumentam consideravelmente o preço das MMTs (Tabela 10), podem trazer benefícios para as

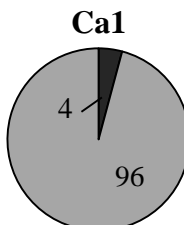
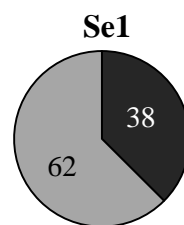
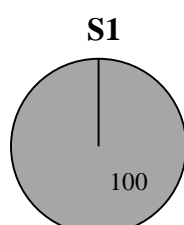
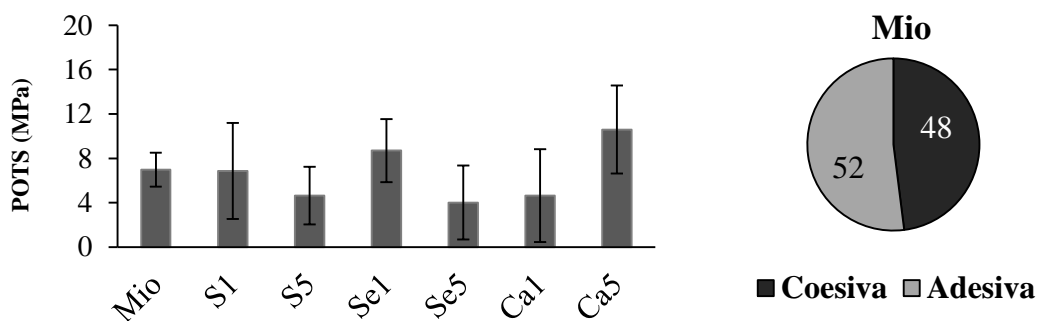
propriedades de barreira, mas também podem prejudicar outras propriedades do revestimento como mostrado nesse caso.

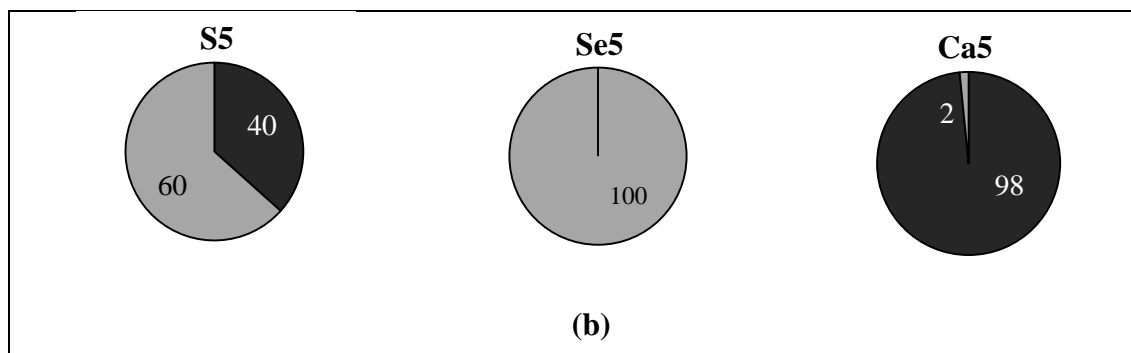
*Não adianta um revestimento ter alta resistência e baixa aderência. Novamente, correlacionando esses resultados de aderência inicial com os resultados de impedância anteriormente obtidos, alertamos para a questão encontrada comumente na literatura onde muitos trabalhos citam que menores valores de resistências das tintas acarretariam em piores resultados para a propriedade de barreira (MALIN et al, 2013; ZAMANIZADEH et al., 2015; CONTRI et al., 2018). Nessa tese, acabamos de mostrar que isso pode ser equivocado: a MMT-S promoveu melhora da propriedade de barreira do revestimento S5, com cinética mais lenta de envelhecimento, mesmo apresentando resultados de menor resistência e aumento da capacitância devido à capacidade de absorver água. O revestimento Se5 apresentou aumento de resistência com o tempo, o que seria excelente segundo a maioria dos autores na literatura, porém, na prática esse revestimento apresenta comprometimento de aderência, mostrando que análises de desempenho devem sempre ser feitas de maneira completa, sem abdicar dos ensaios de corrosão propriamente ditos.*

Nesse contexto, se procedeu o ensaio de exposição em câmara de névoa salina com longa duração (5000 horas). O comprometimento da aderência causado pela MMT-Se foi confirmado nesse e em outros testes de corrosão. Os resultados para a aderência após o ensaio de imersão, por um ano em NaCl 3,5% p/p, e após a névoa salina (ASTM B117), estão apresentados na Figura 55. As espessuras secas médias dos revestimentos estão apresentadas na Tabela 12, no capítulo de Materiais e Métodos.



(a)





**Figura 55:** Medidas de aderência para os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5 (POTS) e diagramas de pizza com a porcentagem do tipo de falha (a) após um ano de imersão em NaCl 3,5% p/p e (b) após 5000 horas de névoa salina de acordo com a ASTM B117.

Após um ano de imersão, as POTS diminuíram para valores abaixo de 18 MPa. Após 5000 horas de névoa salina, as POTS são menores que 12 MPa. Esses ensaios têm dois resultados que se destacam. Um deles é ruim; são as falhas 100% do tipo A/B para o revestimento Se5 com as menores POTS, confirmando o efeito deletério do tratamento químico em MMT-Se. O outro destaque é bom; o revestimento Ca5, pigmentado com 5% p/p de bentonita cálcica natural, foi o que apresentou porcentagens de falha A/B desprezíveis, com POTS iguais ou maiores que Mio.

Assim, no que diz respeito à propriedade de aderência, o revestimento Se5, com 5% de MMT-Se, MMT importada de alto custo, foi o pior em todas as condições de teste. O revestimento Ca5, com 5% de bentonita natural nacional de baixo custo, foi o melhor, se mantendo aderido ao substrato metálico e com forças de coesão superiores a 10 MPa mesmo após 5000 horas de névoa salina.

### 3.6 Desempenho Anticorrosivo

Os resultados de perda de massa (Figura 43) complementados pelas medidas de impedância (Figura 40) permitiram inferir que as MMTs atuam nos mecanismos eletroquímicos envolvidos na corrosão, de maneira a retardar possíveis reações de oxidação do metal. Assim sendo, essas MMTs foram adicionadas como pigmentos em revestimentos, de maneira a observar se a atividade de inibição ativa se manifestaria de forma importante em condições relativamente agressivas de exposição.

### 3.6.1 Imersão e Névoa Salina

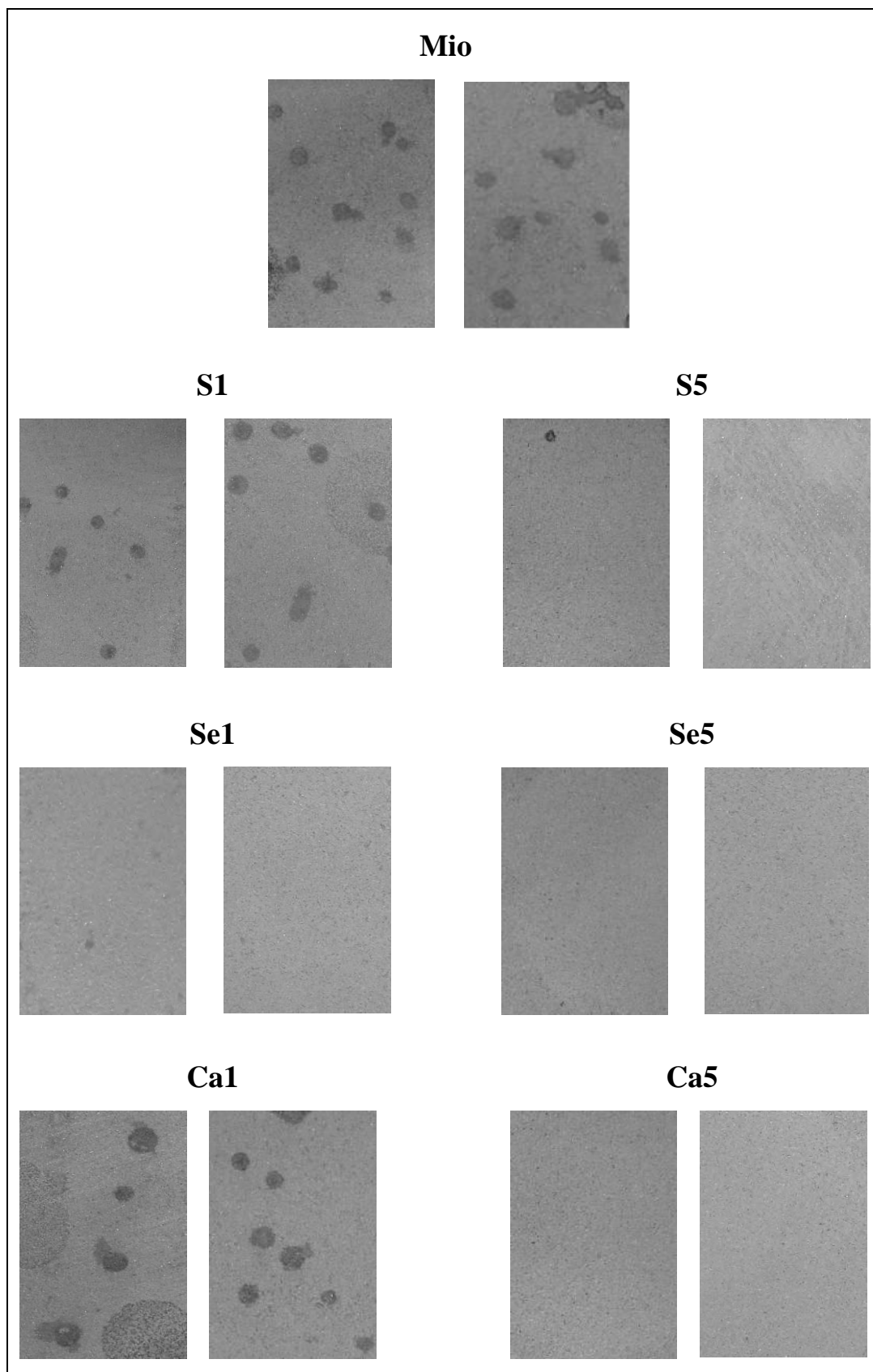
Após um ano de imersão, nenhum revestimento apresentou qualquer tipo de defeito visual. Após 5000 horas de névoa salina já havia deterioração diferenciada cujos resultados são apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22:** Empolamento, avanço da corrosão em torno do risco e corrosão sob o revestimento, após 5000 h de névoa salina de acordo com a norma ISO 4628 - 2, 3 e 8.

Revestimento	Empolamento	Avanço da corrosão em torno do risco (cm)	Grau de corrosão
Mio	3(S5)	$1,0 \pm 0,6$	Ri3
S1	3(S5)	$1,2 \pm 0,2$	Ri3
Ca1	3(S5)	$1,0 \pm 0,1$	Ri3
Se1	2(S5)	$1,2 \pm 0,2$	0
S5	2(S5)	$1,0 \pm 0,2$	0
Ca5	0	$1,0 \pm 0,1$	0
Se5	0	$1,0 \pm 0,1$	0

Apenas os revestimentos Ca5 e Se5 não apresentaram empolamento; os outros revestimentos apresentaram formação de bolhas semelhante ao Mio. Nesse aspecto se pode recordar que nas tintas com 1% não houve mesmo diferenças significativas na absorção de água e permeação em relação ao Mio (Figuras 48-49). Com 5%, S5 foi o revestimento que mais absorveu água (Figura 48). Essa característica pode ser a responsável pelo maior empolamento de S5 em comparação com Se5 e Ca5.

A forma como a corrosão avançou em torno do risco foi muito semelhante para todos os revestimentos. Por outro lado, no que diz respeito à corrosão **sob** os revestimentos, as imagens dos substratos metálicos, após as 5000 horas, estão apresentadas na Figura 56. Nota-se que S1 e Ca1 apresentaram grau de corrosão semelhante ao Mio. Por outro lado, a inibição foi claramente oferecida por Se1, Se5, S5 e Ca5. Essa inibição não tem relação direta com as propriedades de barreira dos revestimentos discutidas nas Figuras 48-49; a permeabilidade de Se5 foi a menor entre os revestimentos, e Ca5 foi o revestimento mais permeável. **Portanto, a ausência de corrosão nas amostras revestidas com Se1, Se5, S5 e Ca5 só pode ser explicada por ação inibidora das MMTs. De fato, os resultados apresentados na Figura 55 confirmam que as MMTs têm ação inibidora sobre a corrosão do aço 1020 em meio neutro de cloreto.**



**Figura 56:** Representação da oxidação sob os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, após 5000 horas de névoa salina, de acordo com ASTM B117.

O desempenho dos revestimentos em névoa salina mostra que existe sim efeito inibidor conferido pelas MMTs influenciado pelo seu tipo e teor adotado na formulação. No entanto, esse efeito não tem longo alcance, pois foi notado **sob** a película, mas não deteve o avanço de corrosão em áreas de risco com exposição do metal. Essa interpretação é coerente com os resultados de delaminação catódica apresentados a seguir.

### 3.6.2 Delaminação Catódica

A propriedade da MMT em regular o pH, principalmente a MMT-S, sugere aplicação anticorrosiva muito interessante para revestimentos expostos tanto em meio ácido quanto em locais com pH alcalino.

Com o objetivo de avaliar se as MMTs poderiam inibir a delaminação catódica em áreas de falha do revestimento, foi montado o ensaio de delaminação catódica com base na norma ASTM G8. A duração desse ensaio foi de um ano. Os resultados para a avaliação do grau de empolamento das amostras, determinado com base na ISO 4628-2, estão apresentados na Tabela 23.

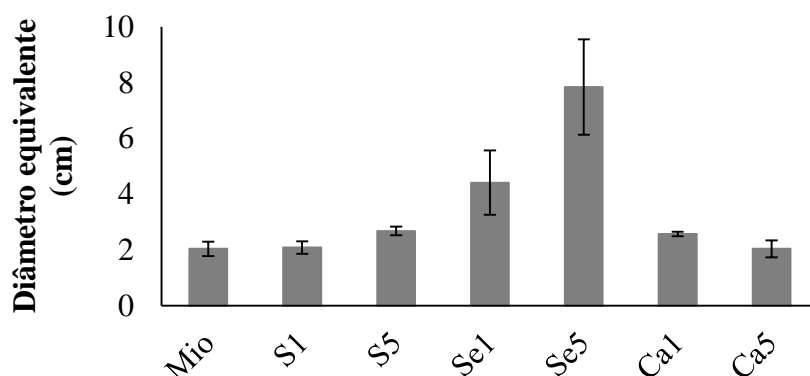
**Tabela 23:** Grau de empolamento das amostras revestidas com Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, segundo norma ISO 4628-2 após um ano de ensaio de delaminação catódica com base na norma ASTM G8.

<b>Revestimento</b>	<b>Grau de Empolamento</b>
<b>Mio</b>	0
<b>S1</b>	0
<b>S5</b>	0
<b>Ca1</b>	0
<b>Ca5</b>	0
<b>Se1</b>	0
<b>Se5</b>	2 (S5)

Dentre todos os revestimentos, as únicas amostras que apresentaram empolamento foram aquelas revestidas com a tinta contendo 5% p/p da argila organofilizada MMT-Se.

Além da inspeção do grau de empolamento, os resultados para a delaminação catódica são apresentados em função do diâmetro médio de revestimento delaminado no entorno de um furo no revestimento, que é realizado de acordo com a própria ASTM G8

para simular uma região de defeito. Os diâmetros equivalentes à área delaminada estão apresentados na Figura 57. As espessuras secas dos revestimentos nas amostras submetidas a esse ensaio, estão apresentadas na Tabela 12, no capítulo de Materiais e Métodos.



**Figura 57:** Diâmetro equivalente da delaminação nas amostras revestidas com Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, após um ano de ensaio de delaminação catódica de acordo com norma ASTM G8.

Observa-se que os revestimentos pigmentados com MMT-Se apresentaram a maior área delaminada em comparação aos demais revestimentos, dentre os quais foram observadas diferenças menos significativas. Quanto maior a concentração da argila MMT-Se nos revestimentos, maior foi o valor da área delaminada. Os resultados confirmaram o comprometimento da aderência dos revestimentos pigmentados com essa argila organofilizada.

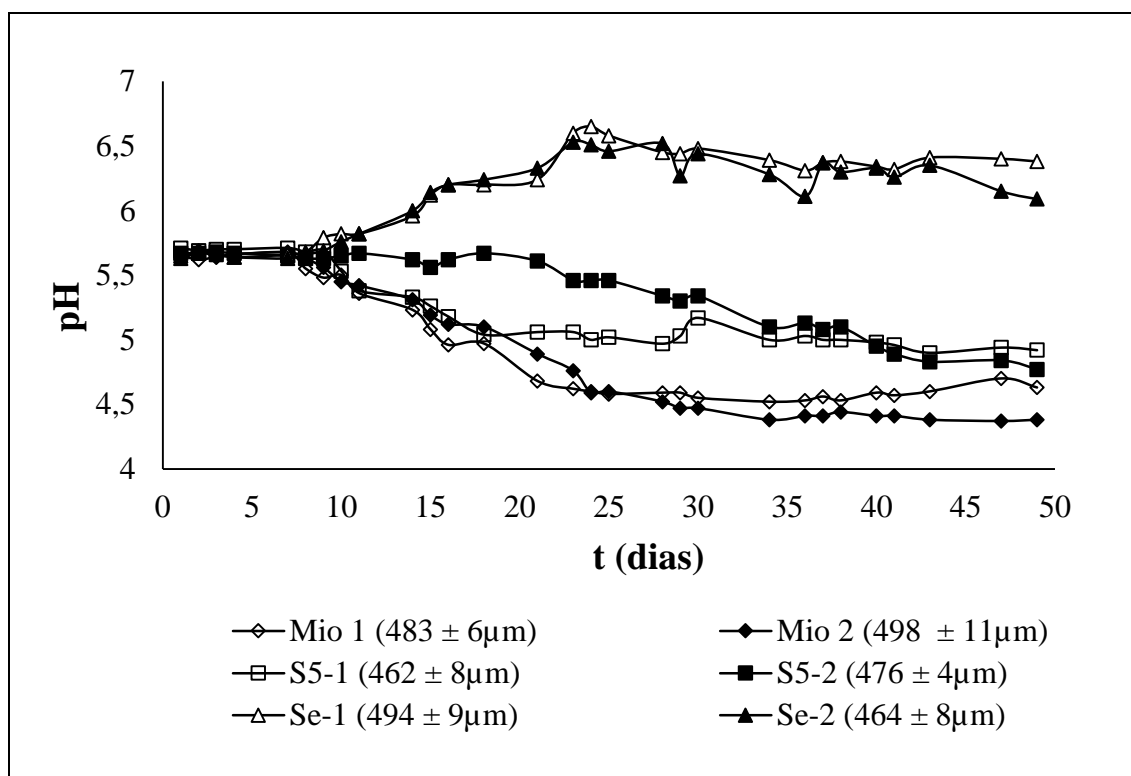
Assim, no ensaio de delaminação catódica, nenhum benefício pôde ser visto pela adição de qualquer MMT ao revestimento epóxi que pudesse ser atribuído a ação tamponante das mesmas em torno do local do furo, onde ocorre exposição do metal. Efetivamente, não foi o controle do pH que determinou a eficiência do revestimento nesse ensaio, e sim a aderência do mesmo. Como discutido na Figura 54, os revestimentos pigmentados com MMT-Se foram aqueles que apresentaram as menores POTS e falhas do tipo A/B já nas medidas iniciais.

Existe ainda a possibilidade de que a ação tamponante das MMTs ocorra sob condição de exposição em meio ácido. Esse estudo fica como sugestão para continuação dessa tese. Contudo, investigações preliminares nesse sentido foram efetuadas com filmes livres conforme descrito a seguir.



### 3.6.3 Permeabilidade dos Filmes Livres ao íon $H^+$

A propriedade da MMT em regular o pH sugere aplicação anticorrosiva muito interessante para revestimentos expostos a meios ácidos. As titulações ácidas, discutidas na Figura 36, mostraram controle mais expressivo pela MMT-S e MMT-Se. Buscando avaliar se esse controle poderia ocorrer com os revestimentos quando pigmentados com essas argilas, prepararam-se filmes dos revestimentos Mio, S5 e Se5, que foram colocados como membranas de separação em uma célula de acrílico formada por dois compartimentos. Em um compartimento foi adicionada água bidestilada, e no outro foi adicionado HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A variação do pH foi monitorada no lado que continha a água. O objetivo era caracterizar o efeito das MMTs na cinética de permeação do  $H^+$  através dos filmes de pintura. Os resultados estão apresentados na Figura 58.



**Figura 58:** Cinética de permeação do  $H^+$  em filmes de pintura dos revestimentos Mio, S5 e Se5. Amostras em duplicata.

Da Figura 58, observa-se que até aproximadamente 6 dias, o pH se mantém constante no lado da água. Posteriormente, notam-se variações distintas para cada tipo de revestimento.

Os filmes Se5 ao entrarem em contato com a solução ácida, induzem a um aumento do pH no compartimento da água. Muito provavelmente ocorreu alguma reação química com os produtos empregados no tratamento da argila MMT-Se, possibilitando a liberação de substâncias que aumentaram o pH na água. Especificamente, se ocorre lixiviação do metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio, essa molécula tem estrutura para aprisionar  $H^+$ , conforme mostrado na Figura 37.

Cinéticas de diminuição de pH ocorreram tanto quando se empregou o Mio, quanto o S5, porém a cinética mais rápida ocorre para Mio. Esse comportamento sugere que a MMT-S tenha oferecido controle de pH, retardando a permeação de  $H^+$  para o revestimento S5.

As propriedades de inibição da corrosão e de regulação do pH sugerem uma ação anticorrosiva da MMT hidrofílica para meios ácidos. As MMTs atuariam como pigmentos inteligentes. Esse aspecto ainda não foi abordado na literatura, que propõe a MMT como pigmento para revestimentos anticorrosivos apenas para aumentar as propriedades de barreira dos mesmos.

## 4. CONCLUSÕES

A montmorilonita, ou mesmo a bentonita, pode ter aplicação mais importante como pigmento em revestimentos protetores da corrosão do que a literatura aponta exaustivamente. Além das propriedades de barreira, nesta tese evidencia-se que melhorias no desempenho também podem estar relacionadas à inibição da corrosão e à cinética mais lenta das variações do pH. Os benefícios podem depender das condições de teste, tipo e teor da MMT. Em geral, a adição de 1% em peso faz pouca diferença para um revestimento epoxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. A eficiência de inibição da corrosão sob a película de revestimento em meio de cloreto depende mais do teor do que do tipo de MMT. Mas, o revestimento com MMT-Se (Se1), foi o único com ação inibidora importante com teor de 1% em peso. A adição das argilas não promoveu melhorias reais na aderência dos revestimentos, exceto quando se empregou a BCaN com 5% em peso. A inibição da corrosão e os melhores resultados de aderência obtidos em revestimentos pigmentados com uma pequena concentração dessa argila (que possui elevado teor de mica) sugerem que a avaliação das propriedades inibidoras da corrosão deve ser estendida a demais filossilicatos. A cinética de permeação de  $H^+$  depende do tipo de MMT e é mais lenta para MMTs com afinidade por água. Com relação à organofilização de MMTs, o caso de MMT tratada com sebo alquil diidroxietilamônio amônio é mostrado, o qual aumenta a propriedade de barreira, mesmo apresentando maior relação PVC/CPVC, inibe a corrosão sob a película, mas prejudica a aderência do revestimento. Levando em conta que os tratamentos químicos aumentam muito o custo das MMTs, a avaliação de sua eficiência e a real necessidade do seu uso devem ser consideradas com abordagens criteriosas de desempenho. MMTs não são inertes. Em vez disso, eles podem atuar como pigmentos inteligentes com propriedades complementares sendo ativadas à medida que o revestimento é encharcado pelo meio corrosivo.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Análise das propriedades mecânicas e térmicas das tintas empregadas nessa tese para observar como a adição da MMT altera tais propriedades dos revestimentos. Essa avaliação é importante para o caso onde as condições de exposição envolverem algum tipo de solicitação mecânica sobre o revestimento, por exemplo, variações de temperatura ou pressão;
2. Avaliar o desempenho de revestimentos pigmentados com MMTs em meio ácido;
3. Aplicação de MMTs em revestimentos menos nobres, de maneira a confirmar a propriedade de inibição. A propriedade anticorrosiva nessas tintas deve se apresentar de forma mais importante;
4. Avaliar outros argilominerais (e minerais) com estrutura semelhante à MMT. A mica presente na BCaN empregada, e sua semelhança estrutural com as MMTs (também são filossilicatos de alumínio), sugere aplicação bastante promissora como inibidor de corrosão. O agalmatolito também pode ser empregado com base na tese ARAÚJO (2003), citada na introdução desse trabalho.

## **PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESSA TESE**

1. LIMA, A. C.; SANTOS, E.; MARTINS, A.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. “Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos”. **14<sup>a</sup> Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ**. Rio de Janeiro, 2017.
2. LIMA, A. C.; MARTINS, A.; SANTOS, E.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. “Influência de montmorilonitas no desempenho anticorrosivo de tinta epoxi com óxido de ferro micáceo”. **Congresso Internacional de Corrosão - INTERCORR**. São Paulo, 2018.
3. LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. “Montmorillonite as corrosion protective pigment”. **Corrosion Science**, v. 141, p. 182-194, 2018.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
2. AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; SHARIF, F.; GHANBARZADEH, A. “Evaluation protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite”, **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1299-1308, 2014.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**<sup>1</sup>, Conshohocken, In: Annual Book of ASTM Standards. USA, 2003.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1210 - Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage**. In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, USA, 2014.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4541 - Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers**, In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, USA, 2009.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, USA, 2016.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, USA, 2016.

8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G8 - Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings**, In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, USA, 2010.
9. ANDERSON, R.L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H.C.; WILLIAMS, P.A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P.V. "Clay swelling - A challenge in the oilfield", **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201–216, 2010.
10. ARAÚJO, W. S. **A polianilina como revestimento de materiais ferrosos**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-55. 1999.
11. ARAÚJO, W. S. **Influência dos óleos naturais nas propriedades anticorrosivas das tintas alquídicas**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1-109. 2003.
12. ARAÚJO, W. S.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R.; FRAGATA, F. I.; DE LIMA-NETO, P. "Corrosion aspects of alkyd paints modified with linseed and soy oils", **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6204-6211, 2010.
13. AZEVEDO, A. C. **Apostila de Mineralogia de solos (USP/ESALQ)**. Disponível em: <[http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos\\_aula/LSO\\_210%20TextoSOloV5.pdf](http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSO_210%20TextoSOloV5.pdf)>. Acesso em: 20 de outubro de 2014.
14. BAGHERZADEH, M.R.; MOUSAVINEJAD, T. "Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na<sup>+</sup>-MMT and Cloisite 30B", **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 589- 595, 2012.
15. BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. "The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements", **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1003-1009, 1990.

16. BEHZADNASAD, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. “Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia”, **Corrosion Science**, v. 75, p. 134-141, 2013.
17. BERTUOLI, P. T. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano**. Dissertação de Mestrado - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 1-109. 2014.
18. BOURG I.C.; SPOSITO G.; BOURG, A.C.M, “Modeling the acid–base surface chemistry of montmorillonite”, **Journal Colloid Interface Science**, v. 312, p. 297-310, 2007.
19. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**, 2<sup>a</sup> ed. Londres, Inglaterra: Mineralogical Society, 1972.
20. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
21. CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 1-251. 2007.
22. CASTAGNO, K. R. L.; DALMORO, V.; MAULER, R. S.; AZAMBUJA, D. S. “Characterization and corrosion protection properties of polypyrrole/montmorillonite electropolymerized onto aluminium alloy 1100”, **Journal of Polymer Research**, v. 17, p. 647-655, 2010.
23. CHANG, K.; LAI, M.; PENG, C., CHEN, Y.; YEH, J.; LIN, C.; YANG, J. “Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na<sup>+</sup>-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets”, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5645-5653, 2006.



24. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. “Argilas Especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão”, **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
25. CONTRI, G.; BARRA, G.M.O.; RAMOA, S.D.A.S.; MERLINIA, C.; ECCO, L.G.; SOUZA, F.S.; SPINELLI, A. “Epoxy coating based on montmorillonite-polypyrrole: Electrical properties and prospective application on corrosion protection of steel”, **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 201-207, 2018.
26. COOK, A.; GABRIEL, A.; SIEW, D.; LAYCOCK, N. “Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: passivation or inhibition?”, **Current Applied Physics**, v. 4, p. 133-136, 2004.
27. COSTA, E. N. **Peneiramento de partículas finas e ultrafinas com adição de dispersantes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Goiás. Goiânia, p. 1-60. 2014.
28. CUTRIM, A. A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R.; VALENZUELA-DÍAS, F. R. **Bentonitas da Paraíba**. 1ª ed., Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2015.
29. DÍAZ, F. R. R.; SANTOS, P. S. “Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays”, **Química Nova**, v. 24, p. 345-353, 2001.
30. DJOMGOUE, P.; NJOPWOUO, D. “FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization”, **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 3, p. 275-282, 2013.
31. FEDEL, M.; CALLONE, E.; DIRÉ, S.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M-G., POELMAN, M. “Effect of Na-Montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silica coatings”, **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 90-99, 2014.
32. FIL, B. A.; ÖZMETIN, C.; KORKMAZ, M. “Characterization and elektrokinetic properties of montmorillonite”, **Bulgarian Chemical Communications**, v. 46, p. 258-263, 2014.

33. FOSTER, M. D. “Geochemical studies of clay minerals II – Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites”, **American Mineralogy**, v. 38, p. 994-1006, 1953.
  
34. GHAZI, A.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B.; ROSTAMI, M. “The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating”, **Corrosion Science**, v. 94, p. 207-217, 2015.
  
35. GONZALES, Y.; LAFONT, M. C.; PEBERE, N.; CHATAINIER, G.; ROY, J.; BOUISSOU, T. “A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association”, **Corrosion Science**, v. 37, p. 1823-1837, 1995.
  
36. GUIMARÃES, A. M. F. **Materiais Híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies orgânicas e inorgânicas**. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 1-127, 2007.
  
37. HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; NAM, T. H.; OANH, V. K.; JORCIN, J.; PÉBÈRE, N. “Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified Clay”, **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7408-7415, 2007.
  
38. HEIDARIAN, M.; SHISHESAZ, M.R.; KASSIRIHA, S.M.; NEMATOLLAHI, M. “Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process”, **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 180-188, 2010.
  
39. HOJIYEV, R.; ULCAY, Y.; HOJAMBERDIEV, M.; ÇELIC, MS.; CARTY, MW. “Hydrophobicity and polymer compatibility of POSS-modified Wyoming Na-montmorillonite for developing polymer-clay nanocomposites”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 393-401, 2017.

40. HOSSEINI, M.G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. "Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000", **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 280-286, 2011.
41. HOSSEINI, M.G.; RAGHIBI-BOROUJENI, M.; AHADZADEH, I.; NAJJAR, R.; SEYED DORRAJI, M.S. "Effect of polypyrrole–montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000", **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 321-327, 2009.
42. HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; VAGANOV, G. V.; YUDIN, V. E.; VUORINEN, J. "Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays", **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 757-767, 2013.
43. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628 – Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size defects, and of intensity of uniform changes in appearance**, Geneve, Switzerland, 2003.
44. JOU, L. M. **Montmorilonita como inibidor de corrosão**. Projeto de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-47, 2016.
45. KALAIVASANA, N.; SHAFI, S. S. "Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites", **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 127-133, 2017.
46. KEYOONWONG, W.; GUO, Y.; KUBOUCHI, M.; AOKI, S.; SAKAI, T. "Corrosion behavior of three nanoclay dispersion methods of epoxy/organoclay nanocomposites", **Internacional Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1-10, 2012.
47. LONG, H.; WU, P.; ZHU, N. "Evaluation of Cs<sup>+</sup> removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite", **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 237-244, 2013.

48. LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. **Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Bentonitas. CETEM, 2005. Pág. 217 a 230: Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-115-00.pdf>>. Acessado em: 12 de janeiro de 2015.
49. MACHADO, M. C. P.; LANGBEHN, J. T.; OLIVEIRA, C. M.; ELYSEU, F.; CARGNIN, M.; NONI JR., A. de, FRIZON, T. E. A.; PETERSON, M. “Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização”, **Cerâmica**, v. 64, p. 207-213, 2018.
50. MALIN, F.; ZNOJ, B.; SEGEDIN, U.; SKALE, S.; GOLOB, J.; VENTURINI, P.. “Polyacryl–nanoclay composite for anticorrosion application”, **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1471-1476, 2013.
51. MALUCELLI, G.; DI GIANNI, A.; DEFLORIAN, F.; FEDEL, M.; BONGIOVANNI, R. “Preparation of ultraviolet-cured nanocomposite coatings for protecting against corrosion of metal substrates”, **Corrosion Science**, v. 51, p. 1762-1771, 2009.
52. MARTIN, B. “Fe<sup>+3</sup> and Al<sup>+3</sup> hydrolysis equilibria. Cooperativity in Al<sup>+3</sup> hidrolisis reaction”, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 44, p. 141-147, 1991.
53. MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; SILVA, J. N.; FERREIRA, D.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. “Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção – Uma pesquisa inovadora em universidades”, **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, v. 9, p. 141-152, 2011.
54. MELQUIADES, R. A. **Estudo do óxido misto SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicado como inibidor de corrosão do aço carbono**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2011.

55. MERACHTSAKI, D.; XIDAS, P.; GIANNAKOUDAKIS, P.; TRIANTAFYLLIDIS, K.; SPATHIS, P. “Corrosion Protection of Steel by Epoxy-Organoclay Nanocomposite Coatings”, **Coatings**, v. 7, p. 84, 2017.
56. MONTEMOR, M. F. “Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances”, **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17-37, 2014.
57. MME, Ministério de Minas e Energia. **Sumário Mineral 2015**. Bentonitas, p. 31. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 15 de junho de 2017.
58. MSC, **MINERAL COMMODITY SUMMARIES**: U.S. Geological Survey, p. 48. Estados Unidos. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>>. Acesso em: 17 de junho de 2018.
59. NAVARCHIAN, A. H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. “Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces”, **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 347-353, 2014.
60. OLAD, A.; RASHIDZADEH, A. “Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites”, **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 293-298, 2008.
61. OLIVEIRA, M. de. **Investigação do ácido etanodióico na formação de filmes superficiais sobre zinco e avaliação do efeito destes filmes na resistência à corrosão**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada a Universidade de São Paulo). São Paulo, p. 1-78, 2018.
62. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ F. R. V. “Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização”, **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

63. PEREIRA, A. R. P. **Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p 1-65, 2010.
64. PEREIRA, K. R. O. **Estudo em escala de laboratório do uso das argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas,** Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 1-139, 2008.
65. PIAZZA, D.; SILVEIRA, D. S.; LORANDI, N. P.; BIRRIEL, E. J.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. "Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel", **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 42-46, 2012.
66. SARI, M. G.; SHAMSHIRI, M.; RAMEZANZADEH, B. "Fabricating an epoxy composite coating with enhanced corrosion resistance through impregnation of functionalized graphene oxide-co-montmorillonite Nanoplatelet", **Corrosion Science**, v. 129, p. 38-53, 2017.
67. SHARIFI, M.; EBRAHIMI, M.; JAFARIFARD, S.; "Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite", **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 69-76, 2017.
68. SHIREHJINI, F. T.; DANAEE, I.; ESKANDARI, H., ZAREI, D. "Effect of Nano Clay on Corrosion Protection of Zinc-rich Epoxy Coatings on Steel 37", **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, p. 1152-1160, 2016.
69. SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. "Esmectitas organofílicas: Conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais", **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008.
70. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, v. 3, 1992.

71. SPENGLER, E.; FRAGATA, F. L.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. "Corrosion protection of low toxicity paints", **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p. 51-57, 1997.
72. TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. "Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado", **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.
73. TOMBÁČZ, E.; SZEKERES, M. "Colloidal behaviour of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes", **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75-94, 2004.
74. WALTER, G. W. "Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Aggressive Solutions", **Journal Electroanalytical Chemical**, v. 118, p. 259-273, 1981.
75. WEBMINERAL. Montmorillonite Mineral Data. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.WuDccG4vwdU>. Acesso em 24 de abril de 2018.
76. WESSLING, B. "Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes", **Advanced Materials**, v. 6, p. 226-228, 1994.
77. WU, P.; DAI, Y.; LONG, H.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; DANG, Z. "Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies", **Chemical Engineering Journal**, V. 191, p. 288-296, 2012.
78. ZAMANIZADEH, H.R.; SHISHESAZ, M.R.; DANAEI, I.; ZAAREI, D. "Investigation of the corrosion protection behavior of natural montmorillonite clay/bitumen nanocomposite coatings", **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 256-260, 2015.

79. ZHANG, Y.; SHAO, Y.; SHI, Q.; WANG, Y.; MENG, G.; LI, P. "Effect of polyaniline/montmorillonite content on the corrosion protection of epoxy coating", **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 64, p. 75-82, 2017.
80. ZHOU, J.; WU, P.; DANG, Z.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; WANG, X "Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions", **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 1035-1044, 2010.